COURS PROFESSÉ À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

G. URBAIN

Introduction à l'Étude de la Spectrochimie

PARIS

A. HERMANN & FILS


Digitized by Google

INTRODUCTION A L'ÉTUDE

DE

LA SPECTROCHIMIE

LEÇONS PROFESSÉES
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

INTRODUCTION A L'ÉTUDE
DE
LA SPECTROCHIMIE

PAR

G. URBAIN
PROFESSEUR DE CHIMIE A LA SORBONNE

Avec 70 figures dans le texte
et 9 planches

PARIS
LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN & FILS
LIBRAIRES DE S. M. LE ROI DE SUÈDE
6, rue de la Sorbonne, 6

1911

AVANT-PROPOS

concernant la bibliographie relative à cet ouvrage

Je ne saurais mentionner avec une précision rigoureuse les publications que j'ai consultées pour la rédaction de cet ouvrage. J'ai puisé les renseignements qui s'y trouvent aussi bien dans des traités spéciaux que dans des revues et des mémoires originaux. Lorsque j'ai professé en 1907 mes premières leçons d'analyse spectrale, je ne songeais encore ni à les réunir, ni à les compléter en vue d'une publication, et je n'ai pas toujours indiqué, sur mes notes, l'origine exacte des documents qui m'ont servi, me bornant dans un enseignement oral à donner le nom des auteurs. L'intérêt avec lequel les étudiants de la Faculté des sciences ont suivi ce cours, m'a engagé à le refaire trois fois alors que j'étais spécialement chargé du cours d'analyse chimique. Le caractère de mon enseignement ayant dû changer complètement depuis, j'ai pensé qu'il ne serait pas inutile de publier, en les complétant, des leçons portant sur un sujet aussi vivant et qui peut-être ne serait pas enseigné à la Sorbonne dans son ensemble et ses détails, d'ici plusieurs années.

Le plan général de ce livre m'a été inspiré par la lecture de la thèse présentée en 1867 au concours d'agrégation (Ecole supérieure de pharmacie de Montpellier) par E. Diacon. Cet opuscule intitulé : *Décomposition de la lumière provenant des diverses sources* [Montpellier (1867)] résumait d'une façon claire et particulièrement originale l'état des connaissances

d'alors sur le sujet. La plupart des livres qui ont paru depuis étaient certainement plus complets que cet essai, mais en général, à mon sens, moins bien conçus dans leur ensemble.

Fixé sur le plan général qui me semblait le plus convenable, il s'agissait de mettre la question au point. C'eût été une perte de temps et un gaspillage d'efforts bien inutiles que de recourir exclusivement aux mémoires originaux dispersés dans la littérature. Ce travail avait été fait d'ailleurs par l'un de mes prédécesseurs G. Salet qui avait professé entre 1878 et 1887, à la Sorbonne, d'admirables leçons d'analyse spectrale. Ces leçons ont été publiées en 1887 : *Traité élémentaire de spectroscopie* (G. Masson, éditeur), Paris. L'auteur se proposait de présenter la spectroscopie toute entière. Le premier fascicule relatif aux spectres d'émission parut seul. Il résume l'état de nos connaissances sur ce sujet jusqu'à cette date, et j'y ai largement puisé. Mais depuis cette époque, la spectroscopie a fait des progrès considérables et l'on doit à M. Kayser, le professeur bien connu et si justement apprécié de l'Université de Bonn (Allemagne) un traité complet de spectroscopie (*Handbuch der Spectroscopie*) qui est une véritable Encyclopédie spectroscopique. Ma connaissance insuffisante de la langue allemande ne m'a pas permis de tirer le meilleur parti possible du livre si documenté d'un spécialiste aussi compétent. Par contre, j'ai fait un grand usage de l'excellent livre de F. C. C. Baly : *Spectroscopy* (Text-books of physical Chemistry edited by Sir William Ramsay) (London, 1905), ainsi que du tome deuxième, second fascicule du *Traité de Physique de O. D. Chwolson*, traduit par Davaux et annoté par MM. E. et F. Cosserat (Hermann, éditeur, 1906). Je rappelle que M. A. de Gramont a écrit pour l'édition française de ce Traité des compléments qui en rehaussent l'intérêt. Le traité des *Spectres lumineux* de M. Lecoq de Boisbaudran, m'a été également d'un grand secours. En dehors de ces livres de fond, j'ai consulté les ouvrages suivants :

Evolution inorganique, par Sir N. Lockyer, traduit par E. d'Hooghe (Félix Alcan, éditeur, 1905).

Spectroscopie, par LEFÈVRE (Gauthier-Villars et fils, et Masson éditeurs).

Spectrométrie, par LEFÈVRE (Gauthier-Villars et fils, et Masson, éditeurs).

Index of Spectra, par W. MARSHALL WATTS (Abel Heywood and Son., éditeurs, Manchester, 1889-1910).

Magneto und Electrooptik, par WOLDEMAR VOIGT (Leipzig, 1908).

La lumière, ses causes et ses effets, par E. BECQUEREL. (Paris, 1868).

Le phénomène de Zeeman, par A. COTTON (Collection Scientia. 1899).

The absorption spectra of solutions, par H. C. JONES and W. W. STRONG (Carnegie Institution of Washington, 1910).

En dehors de ces ouvrages, j'ai eu recours à de nombreux articles ou mémoires originaux.

G. URBAIN.

Mai 1911.

INTRODUCTION A L'ÉTUDE
DE LA SPECTROCHIMIE

PRÉFACE

§ 1

La spectroscopie est l'étude analytique des phénomènes qui se produisent au sein des sources de lumière, ou sur le trajet des radiations émises par ces sources. L'origine de l'émission et de l'absorption de la lumière est attribuée généralement à l'agitation des particules — molécules, atomes, ions — dont on suppose que la matière est constituée. Il semble donc que le but de la spectroscopie soit de donner une base expérimentale aux spéculations sur la constitution de la matière. La spectroscopie apparaît ainsi comme une science d'un intérêt très général, mais elle est encore éloignée de cette fin, malgré son développement actuel.

Si elle n'est pas tout à fait une science simplement descriptive, elle n'est pas encore une science rationnelle. Elle entre seulement dans cette phase de son évolution historique, phase commune à toutes les sciences expérimentales encore jeunes.

La spectroscopie prête, dès maintenant, à la plupart des sciences naturelles l'appui de ses techniques. Les services qu'elle a su rendre particulièrement à l'astronomie et à la chimie sont de tout premier ordre, et les chapitres que ces sciences lui consacrent, comptent parmi les plus importants. Il convient de donner le nom de spectrochimie à la partie de la spectroscopie qui se rattache plus directement à la chimie.

Cette science ne fut longtemps qu'un chapitre très restreint de la chimie analytique.

Mais elle embrasse actuellement un nombre déjà considérable de faits qui n'ont plus avec l'analyse chimique proprement dite, qu'un rapport lointain ; et elle mérite de prendre place avec l'électrochimie, la thermochimie et la photochimie parmi les branches capitales de la chimie physique.

§ 2. — Les conquêtes de l'analyse spectrale

L'ensemble des méthodes qui permettent de reconnaître les espèces chimiques par l'observation de leurs caractères spectraux, constitue l'analyse spectrale. L'analyse spectrale est une science de techniques. Exclusivement expérimentale, elle poursuit un but pratique ; mais elle est attrayante par la variété et l'élégance de ses méthodes ; elle est précieuse par la netteté des réponses qu'elle donne aux questions qu'on lui pose. La chimie minérale lui doit les inappréciables progrès dus à la découverte d'éléments rares dont le nombre dépasse dès maintenant celui des éléments usuels. Que de ressources la science théorique d'aujourd'hui, et sans doute la science appliquée de demain ; ne tirera-t-elle pas de la connaissance des propriétés de ces corps et de leurs innombrables dérivés ?

En 1859, Kirchhoff et Bunsen, se laissant guider par l'observation des spectres de flamme, illustraient la méthode nouvelle de la façon la plus brillante en découvrant le rubidium et le cœsium Plus tard, Reich et Richter découvraient l'indium, puis Crookes le thallium, et Lecoq de Boisbaudran le gallium.

Ce sont là les premières et les plus connues des conquêtes de l'analyse spectrale. Elles seules sont classiques, mais elles ne s'arrêtent pas là. On doit à l'analyse spectrale la connaissance de la plupart des éléments dont se compose le groupe si complexe et si remarquable des terres rares. Le spectroscope est, pour ainsi dire, le seul guide dans ce dédale, en apparence inextricable, d'éléments. Aucune autre famille

chimique ne présente au point de vue spectral autant de richesse et autant de variété. C'est là que les différentes techniques spectrales trouvent leurs applications les plus étendues. L'analyse spectrale doit aux terres rares de très grands progrès qui ne figurent encore dans aucun traité, et qui sont mentionnés seulement dans quelques ouvrages de compilation.

La chimie et la spectroscopie se prêtent dans ce genre de recherches un appui mutuel. Elles ne peuvent rien l'une sans l'autre. C'est aux méthodes spectrales que la chimie des terres rares doit son développement, depuis qu'est close l'ère des recherches purement chimiques où se sont illustrés Mosander et Marignac.

Avec le spectroscope, Lecoq de Boisbaudran découvrait d'abord le samarium ; Soret découvrait ensuite les éléments qui furent appelés depuis le holmium et le thulium ; puis Lecoq de Boisbaudran annonçait encore un nouvel élément : le dysprosium. Auer von Welsbach annonçait la scission du didyme en néodyme et praséodyme. Demarçay parvenait à isoler l'europium entrevu vaguement par Crookes mais nettement caractérisé par Lecoq de Boisbaudran qui découvrit son spectre d'étincelle et établit ainsi l'existence de ce nouvel élément, Enfin l'auteur de ce livre montrait récemment que l'ytterbium est composé de deux éléments : le néoytterbium et le lutécium, qui ont pu être approximativement isolés. Plus récemment, il montra que le Lutécium est accompagné dans le Gadolinite, d'un élément nouveau : le Celtium.

C'est encore à l'analyse spectrale qu'est due notre connaissance précise des gaz simples que renferme notre atmosphère, outre l'oxygène et l'azote. L'hélium avait été d'abord découvert dans l'atmosphère du soleil. Ramsay changea en certitude l'hypothèse de Janssen, et il montra que l'argon était accompagné, dans l'air, de l'hélium, du néon, du krypton et du xénon.

La chimie moderne devrait au spectroscope ses plus belles découvertes, si P. Curie et Mme Curie n'avaient trouvé dans la radio-activité un mode d'investigation de la matière, moins

général, peut-être, mais incomparablement plus sensible dans certains cas.

§ 3. — Premières difficultés auxquelles se heurta l'analyse spectrale

En analyse chimique, le spectroscope apporte la certitude, là où les méthodes de la chimie pure demeurent impuissantes, ou ne donnent péniblement que de vagues probabilités.

Parmi les caractères analytiques qui permettent de reconnaître les corps, il n'en est guère de plus précieux que les colorations. Les réactions colorées jouent dans l'analyse qualitative un rôle prépondérant. Cependant une coloration provoque une sensation unique, assez peu scientifique, si l'on ne peut l'exprimer par des nombres.

Le spectroscope donne à de telles sensations le caractère scientifique qui leur fait généralement défaut. Il fait mieux : il multiplie ces sensations par le nombre des radiations dont la superposition donnait la sensation primitive ; il fait la part des colorations parasites qui, si fréquemment, masquent ou altèrent celle qu'il serait utile d'observer. Là où la réaction colorée n'apporte qu'une preuve, il en apporte autant qu'on peut observer de raies. Une seule observation suffit pour dissiper tous les doutes et entraîner la conviction.

Mais il va plus loin encore : là où les réactions chimiques deviennent impuissantes ou suspectes ; là où leur sensibilité fait défaut, l'analyse spectrale conserve le plus souvent toute son acuité, toute sa puissance.

Là où les réactions chimiques exigent relativement beaucoup de matière, l'observation spectrale n'en consomme pratiquement pas. Les réactions microchimiques qui peuvent rivaliser avec les réactions spectrales sont vite comptées.

Ce mode d'investigation a permis la recherche des éléments chimiques jusque dans les étoiles ; il nous a donné ce que nous savons de plus net sur la nature des astres, et sur les phénomènes dont ces mondes sont le siège.

Malgré les avantages qu'elle présente, l'analyse spectrale est loin d'occuper, dans la chimie analytique, le rôle prépondérant auquel elle pourrait prétendre.

Cela tient à plusieurs causes que nous allons chercher à préciser. Avant les travaux de Kirchhoff et Bunsen, les principes fondamentaux de l'analyse spectrale avaient été formulés. Talbot, en 1826, considérait les spectres comme des propriétés spécifiques des métaux. Herschel, Wheatstone, l'abbé Moigno ont fait successivement remarquer l'importance de l'observation des spectres, comme moyen d'analyse. Masson, puis Angstrœm, ont puissamment développé la science nouvelle et ont décrit les spectres de la plupart des éléments alors connus.

Cependant les chimistes ne prêtèrent qu'une attention distraite à ces recherches qu'ils considéraient comme des travaux de physique pure, sans importance pratique pour la chimie. Peut-être ne les connaissaient-ils pas ; il semble même que les physiciens les connaissaient peu, puisque Kirchhoff écrivait en 1863 que « ces expériences pouvaient être citées en faveur de l'opinion que les raies d'un gaz incandescent dépendent uniquement de la nature des éléments de celui-ci ; mais qu'elles ne peuvent être considérées comme une preuve de son identité, parce que les conditions où elles ont été faites sont trop compliquées pour cet objet, et que les phénomènes qui se passent dans une étincelle électrique sont trop mal connus » (1).

Ainsi Kirchhoff et Bunsen firent table rase des travaux de leurs devanciers et travaillèrent en terrain vierge. Entre les mains d'un physicien tel que Kirchhoff, et d'un chimiste tel que Bunsen, l'analyse spectrale devait être féconde et compter parmi les plus belles conquêtes de la science.

Ils limitèrent pour ainsi dire leurs observations aux spectres des flammes, qu'ils observaient en introduisant dans la flamme du bec de Bunsen, un fil de platine humecté d'une dissolution de chlorures. Les métaux alcalins donnent de la sorte d'assez beaux spectres, généralement simples. Kirchhoff et Bunsen eurent la perspicacité d'étudier de cette manière la

(1) Citation empruntée au livre de G. Salet. *Traité élémentaire de spectroscopie* (G. Masson, éditeur). 1888, p. 95.



nature des sels dissous dans les eaux minérales, qui sont les eaux de lavage des parties profondes du sol, et celle des alcalis que renferment les roches. C'est ainsi qu'ils découvrirent le rubidium et le cœsium.

L'effet produit dans le monde savant par cette découverte fut, à juste titre, considérable. Par le fruit de leurs recherches, les savants d'Heidelberg méritent d'être considérés comme les véritables fondateurs de l'analyse spectracle. Les Talbot et les Herschell furent seulement des précurseurs.

Les chimistes adoptèrent d'emblée les idées que Kirchhoff et Bunsen exprimèrent alors : Il avaient affirmé que « la question de l'origine des lignes des gaz incandescents, ne peut être résolue d'une manière satisfaisante que par des expériences faites dans les conditions les plus simples, par exemple, en examinant les spectres des flammes ».

Depuis cette époque, l'observation des spectres de flamme, tels que les maîtres allemands les produisaient, fut recommandée dans tous les traités d'analyse chimique qualitative. Actuellement encore, il est peu de traités de ce genre qui recommandent les autres méthodes de l'analyse spectrale, bien que la plupart d'entre elles aient largement fait leurs preuves. Elles figurent seulement dans les traités spéciaux que les étudiants n'ont pas le loisir de lire, et que les chimistes exercés consultent rarement.

Bien, qu'en vérité, la méthode préconisée par Kirchhoff et Bunsen soit la plus simple de toutes, il s'en faut qu'elle soit la plus générale. Seuls, quelques éléments donnent des spectres dans la flamme du bec de Bunsen, dans les conditions rappelées plus haut : ce sont les métaux alcalins et alcalino-terreux, le cuivre, le manganèse, l'acide borique, le thallium et l'indium. Voilà, ou peu s'en faut, les corps qui peuvent être caractérisés de cette manière.

D'autre part, les savants allemands avaient affirmé que « la présence des substances étrangères, la nature de la combinaison dans laquelle le métal est engagé ; la diversité des réactions qui prennent naissance dans chaque flamme, la différence des températures produites dans des flammes différentes,

n'exercent aucune influence sur la position des raies correspondant à chaque métal ».

Les chimistes en conclurent que le spectre est invariable et qu'il caractérise l'atome. C'était excessif.

Cette opinion que Kirchhoff et Bunsen n'avaient pas formulée, mais qui paraissait se dégager de leurs travaux, inspirait confiance. Elle reçut une sérieuse atteinte lorsque Plücker et Hittorf annonçèrent qu'un même corps simple peut présenter des spectres différents, suivant la façon dont on leur donne naissance; et que les divers spectres d'un même élément sont souvent plus dissemblables entre eux, que ne le sont certains spectres de substances différentes.

Les chimistes éprouvèrent quelque répugnance à admettre cette conclusion qui bouleversait des convictions qui se conciliaient si bien avec l'idée qu'on se faisait alors des éléments. L'opinion de Plücker et Hittorf eût été de nature à ébranler leur confiance dans l'analyse spectrale, si elle n'eût paru applicable qu'aux seuls gaz raréfiés et rendus lumineux électriquement. Ce nouveau genre de spectres n'inspira aux chimistes qu'une confiance médiocre, et les curieux phénomènes observés par Plücker et Hittorf furent très diversement interprétés.

Il était admis que les spectres étaient d'une extrême sensibilité. C'était là le point faible de l'analyse spectrale, et on en fit une sorte de bouc émissaire. La variété des spectres observés dans un même tube, fut attribuée à la présence des impuretés.

Ce palliatif sauvait la théorie « un spectre : un élément » ; mais il rendait suspectes les conclusions que l'on pouvait déduire de l'observation des spectres obtenus par des méthodes différentes de celle de Kirchhoff et Bunsen.

Si le spectre d'un corps peut être masqué par le spectre de ses impuretés, quel intérêt analytique peuvent présenter des méthodes qui donnent de tels résultats?

Les *impuretés*, les *masques*, reviennent constamment dans l'histoire de la spectrochimie. Ils figurent dans la plupart des interprétations des phénomènes spectraux.

Ainsi, l'on admit d'abord que les corps rigoureusement purs ne donnaient qu'un seul spectre. Mais lorsqu'il fallut se rendre aux raisons sans appel d'une expérimentation impeccable ; lorsqu'il fut nettement établi que le spectre d'un corps dépend de la façon dont il a été produit, une nouvelle théorie — qui revient aussi très fréquemment dans l'interprétation des phénomènes — fut proposée. C'est celle que Lockyer a appelé en plaisantant l'hypothèse de la « Cloche » (1).

On admet que ce sont les vibrations des particules matérielles qui communiquent à l'éther les vibrations lumineuses, par analogie avec ce qui se passe pour le son. Les différentes raies d'un spectre sont considérées comme les harmoniques d'une vibration fondamentale. Des excitations différentes pourront faire prédominer tel ou tel autre système d'harmoniques. Ainsi fait une cloche capable de rendre plusieurs sons.

Dans cette interprétation, l'atome demeurait invariable mais le spectre ne l'était plus. L'analyse spectrale perdait à cette conception, l'infaillibilité qui la rendait si séduisante. Toutefois, l'hypothèse de la cloche n'était, après tout, qu'une hypothèse; on devait à l'analyse spectrale le rubidium et le cœsium, et l'on ne pouvait condamner la méthode qui avait abouti à un si beau résultat, sur une hypothèse, sans tenter de lui en opposer quelqu'autre. Le conflit des hypothèses entretient la vitalité de la science : l'ardeur de la recherche devient celle du combat. Personne ne pouvait plus douter de la pluralité des spectres d'un même élément. Les chimistes connaissaient dans le domaine de la chimie pure, avec la variété des états allotropiques, une difficulté du même ordre.

Sans éclaircir l'une ou l'autre, on trouva commode d'expliquer l'une par l'autre. Les divers spectres d'un même élément devinrent ceux de ses divers états allotropiques. C'était là une explication d'ordre chimique qui devait donner aux chimistes toute satisfaction.

C'est alors que Mitscherlisch d'une part, et Diacon d'autre part, démontrèrent qu'il existe, non seulement des spectres

(1) Sir Norman Lokyer. *L'évolution inorganique étudiée par l'analyse spectrale*. Traduction Ed. d'Hooghe (Felix Alcan, éditeur), 1905, p. 29.

d'éléments, mais encore des spectres de composés. L'on pouvait obtenir dans la flamme du bec de Bunsen différents spectres du calcium, par exemple, suivant que la flamme était chargée de l'un des gaz : chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique

Mais que devenaient les conclusions si nettes attribuées à Kirchhoff et Bunsen ? Elles étaient prises en défaut! L'analyse spectrale n'avait plus ni la rigueur, ni l'infaillibilité que ses créateurs lui avaient prêtée. Au point de vue analytique, rien ne valait décidément les bonnes et vieilles méthodes de la chimie pure, et l'analyse spectrale était une science complexe qu'il était préférable d'abandonner aux spécialistes.

Telles sont les vicissitudes qui — je le suppose du moins — empêchèrent l'analyse spectrale d'être communément préconisée dans les laboratoires de chimie pour les recherches analytiques.

§ 4. — Progrès des techniques de l'analyse spectrale

Les seules techniques de l'analyse spectrale, employées par les chimistes, étaient donc la méthode de Kirchhoff et Bunsen, assez fréquemment employée pour la spécification des métaux alcalins, et la méthode de Plücker ou méthode des tubes de Geissler, pour la spécification des gaz. Cette dernière n'était d'ailleurs utilisée que rarement et encore dans des recherches très spéciales.

L'analyse spectrale n'était guère préconisée, en France, que par les chimistes qui, tels que M. Lecoq de Boisbaudran et Demarçay, recherchaient les éléments rares. Le but qu'ils se proposaient était trop aléatoire pour que les savants engagés dans cette voie fussent nombreux. Les progrès réalisés dans la technique furent cependant considérables, mais ils ne se vulgarisèrent pas.

Il convient de rappeler d'abord les travaux de M. Lecoq de Boisbaudran. Ce savant s'est préoccupé de trouver une méthode spectroscopique plus générale que celle de Kirchhoff

et Bunsen. Comme eux, il la voulut simple et pratique. Il la trouva dans l'observation des étincelles électriques jaillissant à la surface des dissolutions. M. Lecoq de Boisbaudran utilise un matériel des plus simples. L'étincelle est produite par une petite bobine d'induction très ordinaire, donnant deux à trois centimètres d'étincelle, et alimentée par quelques piles. Les solutions sont placées dans de petits tubes de verre de la grandeur d'un dé à coudre, et dont le fond est traversé par un fil de platine mince communiquant avec le pôle négatif de la bobine. Le pôle positif est constitué par un fil de platine d'un millimètre de diamètre. On peut régler aisément la distance qui sépare l'extrémité de ce fil, de la surface de la solution. La longueur de l'étincelle peut varier dans d'assez larges limites (2 à 5 millimètres). Avec ce dispositif, il est inutile et souvent nuisible d'intercaler un condensateur entre les électrodes.

Le spectroscope avec lequel M. Lecoq de Boisbaudran observe cette étincelle relativement peu lumineuse, est un appareil peu dispersif, mais qui cependant dédouble la raie D (raie jaune du sodium). Dans ces conditions, on ne peut observer que la partie visible du spectre; et la position des raies est repérée sur l'échelle micrométrique que portent tous les spectroscopes de fabrication courante. M. Lecoq de Boisbaudran a mesuré et dessiné la plupart des spectres qui peuvent être observés par son procédé. Il les a publiés dans son livre des *Spectres lumineux*, qui aurait dû rendre à l'analyse spectrale la confiance que les chimistes lui marchandaient. Dans le même ouvrage, M. Lecoq de Boisbaudran a également décrit et dessiné les principaux spectres d'absorption, et quelques spectres de phosphorescence.

Après M. Lecoq de Boisbaudran, Demarçay apporta à la technique de l'analyse spectrochimique, un important progrès, en préconisant l'emploi du spectrographe qui substitue l'image photographique des spectres à leur observation directe. Le spectrographe présente sur le spectroscope de grands avantages. Il laisse des observations une image fidèle et durable, que l'on peut examiner à loisir, et à laquelle on peut se repor-

ter quand il est nécessaire, sans avoir à recourir aux substances et au dispositif initiaux. Le spectrographe de Demarçay était composé d'un prisme de flint qui ne permettait d'observer que la partie photographique du spectre visible et le commencement de l'ultra-violet. Comme M. Lecoq de Boisbaudran, Demarçay observait des étincelles jaillissant à la surface des dissolutions salines. Mais son spectrographe exigeait une étincelle très lumineuse. Pour obtenir ce résultat, il fit construire une bobine d'induction spéciale, par le constructeur Gaiffe. Cette bobine, qui se trouve actuellement au laboratoire de Mme Curie, donne une étincelle courte et très brillante, sans condensateur. La solution était placée dans une petite cupule de verre très basse et très évasée. Une mèche, composée d'une torsade de quelques fils de platine fins était, fixée au fil de platine qui traversait le fond de la cupule. La solution montait par capillarité dans la mèche, qui devait dépasser légèrement la surface du liquide, et l'étincelle jaillissait entre l'extrémité de cette mèche et l'extrémité d'un fort fil de platine. La longueur de l'étincelle ne dépassait pas un millimètre. Le temps de pose nécessaire pouvait varier de vingt secondes à une minute environ.

Sur la même plaque, et un peu au-dessous du spectre à étudier, grâce à un volet masquant une partie de la fente, on photographiait ensuite le spectre de l'étincelle jaillissant entre deux pointes de fer. Le spectre du fer, riche en raies et bien connu, servait de spectre de référence, et jouait un rôle analogue à celui de l'échelle micrométrique dans les spectroscopes ordinaires. Les clichés étaient ensuite étudiés à loisir en les plaçant sur le chariot d'une petite machine à diviser. La position des raies était ainsi déterminée par rapport à celle des raies du fer, de longueur d'onde connue.

Cette méthode photographique est un incontestable progrès sur les méthodes précédentes. Pour en faciliter l'emploi, Demarçay a publié un atlas renfermant quelques-unes de ses photographies agrandies, et accompagnées d'un texte contenant les mesures de la plupart des raies qui y figurent. Malheureusement l'atlas de Demarçay, quelque remarquable qu'il soit,

est très incomplet. L'emploi d'une bobine spéciale a beaucoup contrarié le développement de cette méthode. Les spectres d'étincelle, décrits par Eder et Valenta ou par Crookes, sont très différents des spectres de Demarçay; et toutes ces circonstances ne sont pas très favorables à la vulgarisation d'une technique dont le grave inconvénient est de donner des résultats qui diffèrent, suivant que l'on a employé une bobine d'induction ou une autre.

Tel était l'état de la question lorsque j'ai entrepris sur cette question des recherches personnelles, qui m'étaient imposées par l'étude des terres rares. J'eus alors la bonne fortune de disposer du spectrographe à équipage de quartz du laboratoire de M. J. Perrin à la Sorbonne. Mon premier soin fut d'étudier les techniques de mes devanciers. Je me suis alors rendu compte que la méthode de M. Lecoq de Boisbaudran ne convenait que pour la partie visible du spectre, et la méthode de Demarçay, pour la région spectrale où l'emploi du flint limite les observations.

Le quartz est beaucoup plus transparent que le flint pour les rayons ultra-violets. Avec des temps de pose plus faibles, on obtient de bonnes photographies qui comprennent tout le spectre ultra-violet pratiquement utilisable.

On n'est limité, dans le sens des très faibles longueurs d'onde, que par l'absorption de l'air (rayons de Schumann). Dans les parties très réfrangibles du spectre, la précision des mesures est considérable. Elle est cent fois plus grande que par la méthode de Lecoq de Boisbaudran, et environ dix fois plus grande que par la méthode de Demarçay.

C'est là un très précieux avantage qui évite toute incertitude dans l'attribution des raies. Il y avait donc intérêt à faire porter les observations sur la partie ultra-violette du spectre, de préférence à la partie visible. Malheureusement, l'étincelle de Lecoq de Boisbaudran donne toutes les bandes de l'azote qui envahissent la presque totalité de l'ultra-violet ; l'étincelle de Demarçay n'en donne qu'une, mais cette bande, très étendue, occupe la partie centrale et la plus intéressante du spectre.

C'est alors que je m'exerçai à la technique des spectres d'arc. Cette technique jouit d'une grande faveur dans les laboratoires d'astrophysique où l'arc est généralement employé pour les spectrographes à réseaux qui exigent des sources de lumière d'un grand éclat. Le professeur Eberhard, de l'observatoire de Potsdam, me donna à ce sujet quelques conseils pratiques. Les résultats obtenus dépassèrent mon attente.

Les spectres d'arc présentent l'avantage d'être toujours identiques les uns aux autres. Ils ont été très correctement décrits par plusieurs auteurs : Kayser, Exner et Haschek, Eberhard, etc. Le spectre parasite des électrodes se limite aux bandes, attribuables au carbone, qui n'occupent que les confins du spectre visible et du spectre ultra-violet ; à des raies du fer plus utiles que nuisibles, puisque le spectre du fer sert de spectre de référence, et à quelques rares raies du magnésium, de l'aluminium, du silicium et du calcium. Ce spectre parasite est incomparablement moins gênant que le spectre parasite de l'étincelle, dans lequel figurent les raies de l'air, les raies du platine et de nombreuses raies du manganèse, de la chaux, du plomb, etc., provenant de l'attaque inévitable des cupules de verre par les solutions.

Dans le cas des grands spectres de réseaux, préconisés par les astrophysiciens pour atteindre dans les mesures une très haute précision, l'arc consomme de très grandes quantités de matière, parce que le temps de pose est nécessairement assez long. Dans le cas du spectrographe à équipage de quartz, il n'en est plus de même : une pose d'un dixième de seconde suffit, et il suffit souvent d'un dixième de milligramme de matière pour obtenir un spectre suffisant.

Il importe en effet, dans des recherches où l'observation spectrale n'est pas un but, mais un moyen, de ne consommer pour chaque observation que des quantités insignifiantes de matières, généralement rares et coûteuses. Enfin — et c'est là un avantage très appréciable sur les procédés à l'étincelle — la matière peut être examinée sous une forme quelconque, solide ou liquide. La forme solide est la plus convenable. Les

charbons entre lesquels jaillit l'arc étant l'un au-dessous de l'autre, on place le charbon positif en bas. On a percé au préalable un petit trou suivant l'axe de ce charbon, et c'est dans cette cavité que l'on place la matière solide, qui peut être un oxyde ou n'importe quel sel, ou même un minéral. On conçoit l'avantage et toute la généralité du procédé. Plus de dissolutions à faire en prenant des soins méticuleux, si difficiles à observer pour des opérations aussi complexes; plus de concentrations déterminées à atteindre. La technique est incomparablement simplifiée, et, grâce à la description si complète de ces spectres, plus d'incertitudes dans l'attribution des raies, sauf peut-être de quelques raies très faibles omises dans les tables.

Des charbons pleins, de cinq à huit millimètres de diamètre, conviennent, et se trouvent aisément dans le commerce. L'intensité du courant nécessaire est d'environ 12 ampères.

A chaque détermination il est avantageux de photographier immédiatement, l'un au-dessous de l'autre, trois spectres : le spectre des charbons (avant d'avoir introduit la matière dans la cavité); le spectre à étudier, et enfin le spectre d'arc du fer, que l'on obtient en faisant jaillir l'arc entre deux forts clous.

On peut ainsi tenir compte des impuretés du charbon et s'assurer, par la coïncidence des raies du fer, que le spectre à étudier et le spectre du fer sont eux-mêmes bien en coïncidence.

Le spectrographe que j'utilise actuellement se compose d'un seul prisme de Cornu, en quartz. Le spectre ultra-violet occupe sur les plaques une longueur de 20 centimètres. Les clichés sont étudiés à l'aide d'une petite machine à diviser dont le microscope grossit dix fois. Tout se passe comme si l'on observait un spectre de deux mètres de longueur. Dans ces conditions on peut affirmer immédiatement à quelques dixièmes d'unité Angstrœm près, la longueur d'onde des raies; et cette précision est largement suffisante pour des recherches chimiques.

Pour obtenir ce résultat, je compare le spectre de référence

à la photographie d'un spectre normal du fer. Longtemps j'ai utilisé le spectre publié par Kayser. J'utilise actuellement, comme spectre de comparaison, le spectre d'arc du fer récemment publié par MM. Fabry et Buisson, préférable au précédent pour la netteté des épreuves. Ce sont des spectres normaux, accompagnés d'une graduation en longueurs d'onde. On peut donc évaluer la longueur d'onde d'une raie quelconque d'après sa position par rapport aux raies du fer. Des mesures plus précises ne sont nécessaires qu'en cas de doute. Par la méthode graphique on peut obtenir alors, pour les régions ultra-violettes lointaines, une précision de l'ordre de quelques centièmes d'unité Angstrœm : l'incertitude porte seulement sur le sixième chiffre des longueurs d'onde si l'on dispose d'une bonne machine à diviser.

J'ai eu soin de marquer, sur mes spectres de comparaison, la position des principales raies de tous les corps. De la sorte, une inspection rapide me permet d'affirmer en quelques minutes la présence des principaux corps contenus dans la substance à étudier.

Cela est très suffisant pour les recherches courantes, et l'ensemble des opérations exige moins de temps qu'il n'en faut pour l'exposer (1). Mais cela est insuffisant pour des recherches plus délicates ; ce qui serait le cas si l'on ne voulait laisser échapper aucun corps present, fùt-ce à l'état de traces spectroscopiques.

En général, les chimistes s'étaient peu préoccupé jusqu'ici des raies faibles. Demarçay a fait remarquer qu'elles sont incertaines, surtout si elles sont nombreuses, et il les négligeait dans ses observations.

Dans la méthode que je préconise, il n'en n'est plus de même. Lorsqu'une première inspection m'a permis de constater la présence d'un certain nombre de corps, je fais un mélange de ces corps et je fais une nouvelle série de spectres en encadrant le spectre à étudier du spectre de référence du

(1) Le lavage et le séchage des clichés apportent seuls quelque retard aux observations.

fer et du spectre du mélange synthétique (spectre témoin). Dans l'examen de ce spectre, je n'ai plus à m'occuper des raies qui coïncident dans le spectre à étudier et le spectre témoin. Je fixe exclusivement mon attention sur les raies, même faibles, qui dans le spectre à étudier ne coïncident pas avec les raies du spectre témoin, et je procède avec celles-ci, comme je l'avais fait tout d'abord avec les raies les plus fortes. La méthode présente toute la rigueur désirable. Elle convient parfaitement aux recherches chimiques, étant à la fois pratique, rigoureuse et simple.

J'ajouterai que la méthode des spectres d'arc est la plus générale de toutes et qu'à part quelques métalloïdes, tous les éléments donnent des spectres d'arc.

Cette méthode, qui est actuellement d'un usage courant dans mon laboratoire et quelques autres laboratoires de chimie, a fait ses preuves, je lui dois la découverte du lutécium et en partie celle du Celtium, et aussi l'isolement d'éléments aussi difficiles à obtenir à l'état de pureté que le terbium et le dysprosium.

Le seul inconvénient de cette méthode est le prix encore élevé de l'installation première ; mais grâce à l'initiative des constructeurs, le prix des spectrographes diminuera certainement dans de fortes proportions.

§ 5. — Remarques relatives à l'analyse spectrale.

Quelque pratique et général que soit le procédé de l'arc, je ne pense pas qu'il faille lui sacrifier les autres. Toutes les méthodes, même les moins générales, sont de nature à donner au chimiste des renseignements utiles. Le spectrographe ne doit pas nécessairement proscrire le spectroscope. On voit d'un coup d'œil, dans le spectroscope, des caractères que le spectrographe serait difficilement apte à révéler. Le spectroscope à main, par exemple, quelqu'imparfait qu'il soit, rend de rapides services qu'il serait absurde de négliger.

Il serait de même absurde de renoncer à l'observation des

spectres de flamme, sous prétexte que la méthode des spectres d'arc est plus générale. Il y a des cas où il est avantageux d'employer des méthodes d'usage restreint. Les métaux de la famille du fer ne gênent pas pour la recherche des alcalis par la méthode de Bunsen, puisqu'ils ne donnent dans la flamme, avec le fil de platine humecté de solution, aucun spectre ; ils seraient gênants par la méthode de l'arc, car ils donnent ainsi un très grand nombre de raies, parmi lesquelles celles des métaux alcalins seront noyées, à moins qu'ils n'existent en grande abondance dans la substance à étudier.

La variété des ressources de l'analyse spectracle est, certainement, un précieux avantage pour la recherche. Spectres de flamme, spectres électriques des gaz raréfiés, spectres électriques des dissolutions, spectres d'arc, spectres d'absorption, spectres de phosphorescence; spectres visibles, spectres ultra-violets, spectres infra-rouges (1) : tous ces genres de spectres présentent de l'intérêt dans des cas spéciaux. C'est cette diversité, c'est cette richesse qui font de l'analyse spectrale une science pratique, attrayante, passionnante même.

Le chimiste doit principalement porter son attention sur l'emploi judicieux des diverses méthodes. Il doit les étudier comme il s'astreint à étudier les diverses méthodes analytiques de la voie aqueuse. Il doit les combiner avec celles-ci et contrôler, les uns par les autres, les résultats obtenus. Quiconque se sera appliqué pendant quelques semaines à cette étude, ne pourra plus se livrer à des recherches d'analyse chimique sans avoir constamment recours au spectroscope et au spectrographe, qui donnent si aisément et si promptement, des certitudes absolues.

Il est temps que l'analyse spectrale ait dans les laboratoires de chimie le rang qu'elle mérite. Le meilleur moyen d'y parvenir est d'en étendre l'enseignement. Actuellement, les jeunes chimistes se font une idée incomplète, ou même incorrecte, du rôle que peut jouer le spectroscope dans les recherches analytiques.

(1) L'étude des spectres infra-rouges n'est pas encore entrée dans le domaine de la pratique.

Les timides redoutent de se risquer dans un domaine où ils sentent l'insuffisance de leurs connaissances; les plus hardis font quelques tentatives d'expérimentation. Mais ignorant tout des détails de technique, ils se découragent généralement, soit qu'ils aient vu trop de raies, soit qu'ils n'aient pu observer que les raies parasites de l'étincelle : raies de l'air ou raies des électrodes.

Le spectroscope jouit ainsi, parmi les chimistes, d'une réputation médiocre. Ils le considèrent comme un appareil délicat, capricieux et d'une sensibilité excessive. Ces reproches sont mal fondés.

Il est nécessaire d'étudier l'analyse spectrale pour savoir se servir d'un spectroscope. Ce serait en vérité trop simple, s'il suffisait de placer l'œil à l'oculaire.

Si pour faire une analyse par voie aqueuse, il suffisait de savoir que l'on fait usage d'une boîte de réactifs, l'analyse classique serait elle-même extrêmement simple. Or il n'est pas plus suffisant de regarder dans une lunette pour faire de l'analyse spectrale, qu'il n'est suffisant de regarder des précipités dans des tubes à essais, pour faire de l'analyse par voie aqueuse.

L'analyse spectrale n'est ni plus capricieuse, ni plus délicate que l'analyse classique. Elle a, comme celle-ci, une technique variée; et dans la plupart des cas, elle est plus expéditive et plus sûre.

On lui reproche beaucoup sa sensibilité. La sensibilité des réactions spectrales est légendaire. Il serait excessif de prendre le contre-pied d'une telle critique et de s'étendre complaisamment sur les avantages que peut présenter la sensibilité des réactions spectrales. Les chimistes qui ont eu l'occasion de préparer des corps spectroscopiquement purs, savent au prix de quel labeur on peut atteindre un pareil résultat. Ils seront naturellement disposés à approuver une critique qui les élève à leurs propres yeux. Mais ce reproche s'adresse à toute espèce de réaction sensible, spectrale ou non. Il existe des réactions de la voie aqueuse dont la sensibilité dépasse celle de bien des spectres. On exagère beaucoup la sensibilité

des réactions spectrales ; et sans contester qu'elle est généralement supérieure à celle des réactions chimiques, il est abusif de généraliser ce qui est exact seulement dans certains cas.

Le sodium est, dans la flamme, d'une extrême sensibilité ; on en conclut qu'il en est de même pour les autres corps. Or si, grâce à la sensibilité du sodium et à la diffusion de cet élément dans la nature, on trouve du sodium dans toutes les flammes, il n'en n'est pas de même du potassium, du lithium, du rubidium, du cæsium, du calcium, du baryum, du strontium, etc.

D'autre part, on peut toujours diminuer la sensibilité d'une réaction — par exemple on opérant sur des liqueurs convenablement diluées. — On peut de même rechercher, non plus les raies les plus sensibles, mais des raies faibles dont la présence ne peut être constatée que dans les cas où l'on opère sur des échantillons relativement riches. Il est plus facile de diminuer la sensibilité d'une réaction que de faire l'inverse; et c'est ce que je vois de mieux à opposer à une opinion très répandue, mais que les spécialistes savent être fort exagérée.

§ 6. — But de ce livre

On trouvera dans ce livre quelques méthodes nouvelles d'observation, surtout en ce qui concerne la phosphorescence. D'une manière générale, j'ai principalement développé les paragraphes qui traitent de questions nouvelles. J'ai beaucoup insisté sur les phénomènes dont les sources de lumière sont le siège, afin de prévenir les observateurs encore inexpérimentés contre bien des illusions et des causes d'erreur. Ce petit livre — qui reproduit, à quelques remaniements près, les leçons que j'ai professées, à la Sorbonne, dans le premier semestre de l'année scolaire (1909-1910) n'a d'ailleurs pas la prétention d'être complet ; et il s'adresse, de préférence, aux jeunes chimistes, qui, désireux de s'engager dans une voie

pleine de promesses, désireraient acquérir rapidement les notions essentielles, nécessaires pour aborder l'étude théorique et expérimentale de la spectrochimie.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à MM. Lecoq de Boisbaudran, et J. Perrin, qui après avoir lu les premières épreuves, m'ont fait plusieurs observations dont je me suis efforcé de tirer le meilleur parti.

Je remercie également Madame Curie, M. Becquerel, M. Hemsalech et M. de Watteville qui ont bien voulu me permettre de reproduire ici quelques-unes des figures relatives à leurs belles expériences.

Février 1910.

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS SUR LA LUMIÈRE ET SUR LE SPECTRE

§ 7. — Propagation de la lumière

La lumière qui nous vient du soleil et des étoiles, traverse avant d'arriver à notre œil, d'immenses espaces considérés comme vides de matière (1). Nous admettrons, en conséquence, que la lumière se passe de support matériel pour se propager. Malgré cela, en dehors de toute matière, la lumière n'a pas d'existence concrète : il n'existe pas de phénomène physique qui puisse se manifester autrement que comme une propriété de la matière. Le soleil éclaire la terre, mais il n'éclaire pas l'espace vide qui les sépare. L'un émet la lumière, l'autre la reçoit. Le soleil est émetteur ou source de lumière, la terre est réceptrice. A ce point de vue, le soleil exerce sur la terre une action à distance et cette action n'est pas instantanée. Il y a un retard sensible entre l'émission et la réception La lumière a, dans le vide, une vitesse de propagation qui est d'environ 300.000 kilomètres par seconde.

Hypothèses de l'émission et des ondulations. — On a longtemps supposé que la lumière était due à la projection par la source, de particules matérielles, dans toutes les directions. Ces particules se déplaçaient en ligne droite avec la vitesse de la lumière ; elles donnaient la sensation de lumière en pénétrant dans l'œil. Cette hypothèse est celle de l'émission. Elle se concilie bien avec l'existence d'une vitesse de propagation. Mais on a substitué à cette théorie celle des ondulations, d'après laquelle la propagation de la lumière serait due aux vibrations d'une matière spéciale échappant à

(1) Cette hypothèse est d'ailleurs peu probable, la matière doit seulement s'y trouver dans un état de raréfaction extrême.

tout contrôle chimique, et créée de toutes pièces pour les besoins de la cause. C'est l'éther lumineux des physiciens.

Propriétés attribuées à l'éther lumineux. — On a accordé à cet éther toutes les propriétés qui lui sont nécessaires pour objectiver les faits qu'il a mission d'expliquer. Il est impondérable et élastique. Il comble le vide des espaces intratomiques. L'univers en est pénétré dans toutes ses parties. Ce sont ses réactions élastiques qui provoquent la propagation de la lumière.

Dans cette hypothèse, l'espace est sillonné d'ondes lumineuses qui se croisent sans se déformer réciproquement Les mouvements vibratoires des particules d'éther se composent géométriquement, suivant la règle simple de la composition des vecteurs.

Ces vibrations sont transversales : elles se produisent dans un plan perpendiculaire à la direction de propagation.

Aucune matière chimique connue ne peut jouir de propriétés semblables. L'éther, dont les vibrations sont exclusivement transversales, partage ainsi les propriétés d'un solide absolument incompressible. Il n'y a, en effet, que dans un solide incompressible qu'il ne peut exister de vitesse de propagation de vibrations longitudinales, parce que cette vitesse y est nécessairement infinie. Ce solide incompressible doit posséder, en outre, des plans de clivage dans toutes les directions, parce que ce n'est que par des glissements suivant de tels plans qu'un solide peut se déformer sans changer de volume. Les vibrations transversales de l'éther se produisent grâce à ces glissements.

Ce sont là des propriétés très singulières qui ne permettent d'assimiler l'éther à aucune substance connue, moins encore à un gaz qu'à toute autre substance.

L'éther lumineux et les phénomènes électromagnétiques périodiques. — Lorsque l'on veut interpréter les phénomènes électromagnétiques périodiques de la même manière que les phénomènes lumineux avec lesquels ils s'identifient dans les doctrines actuelles, les difficultés auxquelles se heurte l'hypothèse de l'éther élastique deviennent insurmontables.

Dans cet ordre d'idées les théoriciens n'ont pu triompher ni des incohérences ; ni des contradictions.

Nous savons seulement de la lumière qu'elle est un phénomène périodique, mathématiquement exprimable par une sinusoïde dont les vecteurs sont normaux à la direction de propagation.

Les hypothèses successives de la propagation de la lumière par émission et par ondulations ont imposé au langage de l'optique leurs images. Les théories de l'électromagnétisme s'adaptent mal à ces formes de langage. A la conception de l'ancien éther élastique, on substitue dans ces théories nouvelles un milieu diélectrique dont l'état est déterminé en chaque point par la connaissance du champ électrique et du champ magnétique ; et où les relations nécessaires entre ces deux champs impliquent une vitesse de propagation des perturbations électromagnétiques égale à celle de la lumière.

Vecteurs électromagnétiques. — Cette nouvelle notion de l'éther est entièrement dégagée d'hypothèse inconcevable sur sa nature et sa constitution. Aux vibrations périodiques de particules matérielles problématiques se substituent des variations périodiques de ces vecteurs qui sont les champs électriques et magnétiques (1).

Ces vecteurs sont des êtres purement mathématiques. Le champ électrique ne se manifeste pas, à moins que l'on y transporte une charge électrique qui repose nécessairement sur un support matériel. Ce support matériel joue alors le rôle d'un récepteur. En dehors des récepteurs, il n'y a pas à proprement parler de phénomènes physiques. Ces récepteurs sont tantôt nos organes de sensation, tantôt les appareils qu'on leur substitue.

On sait qu'un champ magnétique ne peut prendre naissance en un point que sous l'influence d'une charge électrique en mouvement.

(1) La valeur du champ électrique en un point est la force qui s'exercerait sur l'unité de charge positive placée en ce point.

La valeur du champ magnétique en un point est la force qui s'exercerait sur l'unité de pôle N placé en ce point.

La superposition d'un champ électrique et d'un champ magnétique solidaires implique donc le déplacement de charges électriques. Dans cette manière d'envisager les phénomènes lumineux, toute source de lumière serait constituée par des charges électriques en mouvement.

Condition pour qu'une charge en mouvement rayonne de l'énergie. — En se déplaçant, chaque charge élémentaire est entourée de son champ électrique et d'un champ magnétique dû à son déplacement. Ce dernier est distribué sous forme de lignes de force circulaires normales à la direction de la vitesse. L'ensemble de ces deux champs accompagne la charge, mais il n'y a rayonnement d'énergie que si le mouvement de la charge admet une accélération. Dans ce cas seulement, il se propage à distance de l'énergie avec la vitesse de la lumière; et l'énergie transportée ainsi pendant l'unité de temps, est proportionnelle au carré de l'accélération. Tout point de l'espace est alors le siège d'un double champ, électrique et magnétique.

Mouvements périodiques des électrons dans les sources de lumière. — Les charges électriques qui se déplacent d'un mouvement non uniforme dans les sources de lumière sont, dans les théories actuelles, les électrons dont on admet que les atomes matériels sont constitués. Les mouvements des électrons sont nécessairement périodiques, puisque l'un des caractères de la lumière est la périodicité. L'effet de ces mouvements périodiques est de produire dans chaque point de l'espace une variation périodique des vecteurs: champ électrique et champ magnétique. Ces perturbations de l'état diélectrique du milieu, se propagent avec la vitesse de la lumière avec laquelle elles s'identifient.

C'est ainsi que sans hypothèse risquée, la théorie ondulatoire de la lumière se concilie avec les tendances actuelles de la physique (1).

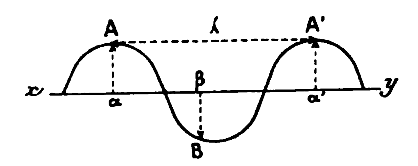
(1) Consulter, pour plus de développements. dans la *Revue générale des Sciences*, p. 257 (1905) un article intitulé « la Physique des Electrons », où M. Langevin a exposé ses vues personnelles sur cette question dont le paragraphe précédent est un aperçu.

§ 8. — Longueur d'onde et temps périodique

Ondes lumineuses et rayons lumineux. — D'après ce qui précède, le siège de la lumière est constamment la matière pondérable, et la lumière est due aux mouvements périodiques des électrons qui la constituent. La propagation de la lumière est due aux variations périodiques des vecteurs électromagnétiques du milieu diélectrique universel que l'on appelle l'éther. Les ondes et les rayons lumineux n'ont d'existence objective qu'à la faveur de récepteurs matériels. Les électrons de ces récepteurs entrent en vibration. Telle est l'origine de la lumière dans les idées actuelles.

Nous attribuerons aux expressions d'ondes lumineuses, ou de rayons lumineux, un sens conforme à la théorie précédente, sans nous arrêter à discuter si ces expressions sont bien ou mal choisies.

Sinusoïde représentative. — Cela posé, soit xy un rayon lumineux. Le long de cette direction de propagation, il existe



une infinité de vecteurs électromagnétiques tels que αA et βB, les uns positifs, les autres négatifs et passant tous, dans le même intervalle de temps, par toutes les valeurs variant entre des limites extrêmes égales et de signes contraires. En joignant, à un instant donné, les extrémités de ces vecteurs par un trait continu, on obtient une sinusoïde.

Des points d'égales ordonnées, tels que A et A' restent séparés constamment par une distance λ dite longueur d'onde.

Les vecteurs distants d'une longueur d'onde, croissent, atteignent leur valeur maxima, décroissent, et changent de

signe simultanément. La distance λ qui les sépare, limite deux ondes successives. Ces ondes semblent se donner une chasse inutile, car leur distance demeure invariable. Lorsqu'il semble que l'onde A est arrivée en A′ et a parcouru ainsi une longueur d'onde, le vecteur A′ a simplement repris sa valeur primitive ; il a effectué un cycle complet de variations. Le temps nécessaire à ce retour à une valeur déterminée, est toujours le même, car la vitesse de propagation de l'onde est invariable. On lui a donné le nom de *temps périodique* ou plus simplement de *période.*

Relation entre la longueur d'onde, le temps périodique, et la vitessse de propagation. — Appelons V la vitesse de propagation de l'onde et T le temps périodique. Par définition, V est l'espace parcouru par l'onde pendant l'unité de temps ; λ est l'espace parcouru par l'onde pendant le temps T. On a donc :

$$\frac{V}{\lambda} = \frac{1}{T}$$

$$\lambda = VT.$$

Telle est la relation qui définit la longueur d'onde.

La sensation optique dépend de la valeur de la période. A deux radiations de périodes distinctes, correspond la sensation de deux couleurs différentes.

Alors que la période est indépendante de la nature du milieu où l'onde se propage, la longueur d'onde change, parce que la vitesse de la lumière change avec la nature des milieux.

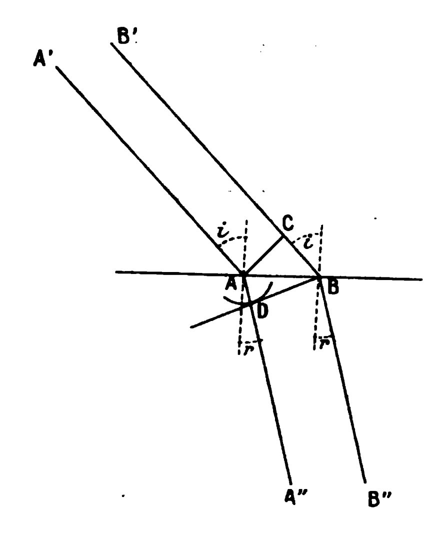
En spectroscopie, l'on devrait uniquement caractériser les radiations par leurs périodes, qui sont considérées comme les véritables constantes. On préfère les spécifier par leurs longueurs d'onde, mais il est sous-entendu que ces longueurs d'onde se rapportent au vide.

§ 9. — La dispersion prismatique

Réfraction. Indice de réfraction. — Une source de lumière réduite à un point émet des ondes sphériques. Une source

infiniment éloignée émet des ondes planes. La lumière se propageant en ligne droite, on peut au moyen d'un écran approprié ne livrer passage qu'à une fraction limitée de telles ondes. Celles-ci tracent alors dans l'espace un cylindre auquel on donne le nom de faisceau de rayons parallèles.

Soit AA'B'B un semblable faisceau situé dans le plan de la figure. Ce faisceau tombe sur la surface de séparation AB de



deux milieux différents, suivant l'incidence i. Il change alors de direction et se propage dans le deuxième milieu en faisant avec la normale, au plan AB, un angle r.

Ce changement de direction de la lumière à la surface de deux milieux différents est le phénomène de réfraction.

La principale loi du phénomène s'exprime en disant qu'il existe un rapport constant entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction quand les milieux sont isotropes.

$$n = \frac{\sin i}{\sin r}. \qquad (1)$$

La constante n porte le nom d'*indice de réfraction*. Cet indice est caractéristique de l'un et de l'autre milieu.

Cela posé, soit AC l'onde plane incidente. A partir du point A, le rayon lumineux se propage dans le deuxième

milieu avec une vitesse V_2, différente de la vitesse de propagation V_1, qu'il possédait dans le premier milieu.

L'onde réfractée étant DB, on doit avoir nécessairement

$$\frac{CB}{AD} = \frac{V_1}{V_2}.$$

Mais les triangles rectangles ACB et ADB donnent

$$CB = AB \sin i$$
$$AD = AB \sin r$$

d'où :

$$\frac{\sin i}{\sin r} = \frac{V_1}{V_2}.$$

Et en tenant compte la relation (1)

$$n = \frac{V_1}{V_2}.$$

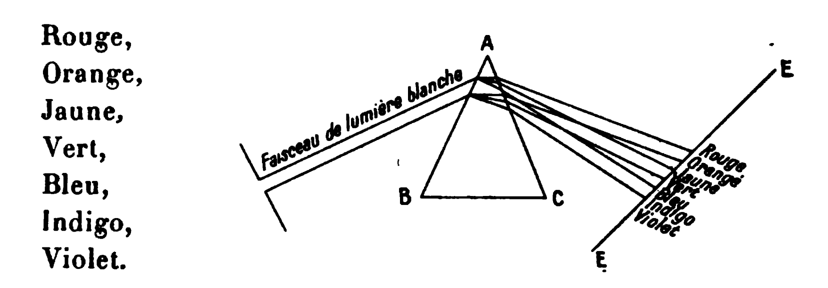
L'indice de réfraction, relatif à deux milieux, est égal au rapport des vitesses de propagation de la lumière dans ces deux milieux. Cet indice varie avec la couleur de la radiation. Il en résulte que si le rayon incident se compose de plusieurs rayons diversement colorés, ces différents rayons seront inégalement réfractés et se sépareront sur les bords du faisceau. En interceptant le faisceau émergeant avec un écran blanc, ses bords paraîtront irisés. Cette inégale réfraction des rayons de couleurs différentes, a reçu le nom de dispersion.

Expérience de Newton. — Pour mettre nettement en évidence le phénomène de la dispersion, on fait subir à un faisceau étroit de lumière blanche, deux réfractions successives à travers un prisme de verre. Cette expérience fondamentale a été réalisée primitivement par Newton :

Il faisait tomber dans une chambre obscure, sur un prisme triangulaire de cristal, un faisceau étroit de lumière solaire, au moyen d'un trou circulaire percé dans un volet. Au lieu d'obtenir ainsi une image circulaire du soleil, il obtint une bande lumineuse présentant les couleurs de l'arc-en-ciel et dont les extrémités étaient arrondies.

La figure ci-contre représente schématiquement l'expérience de Newton.

Ce savant distingua 7 couleurs dans le spectre. Ces couleurs sont, par ordre de réfrangibilité, les suivantes :



Newton isola ces différentes radiations en laissant passer successivement chacune d'elles au travers d'un petit trou percé dans un écran. A l'aide d'un second prisme il chercha à décomposer chaque rayon coloré ; mais le prisme les réfractait sans fournir d'image allongée du trou et sans changer leur coloration.

Newton conclut de ces expériences :

1° que les lumières qui diffèrent de couleur diffèrent aussi de réfrangibilité ;

2° que la lumière blanche du soleil contient des rayons de réfrangibilités diverses ;

3° que ces divers rayons sont refractés sans dilatation et sont indécomposables.

Ces derniers sont des rayons de lumière simple et homogène.

Newton n'est pas le premier expérimentateur qui ait fait une expérience semblable. Kepler avait déjà remarqué qu'un rayon de soleil, passant obliquement à travers un prisme, était fortement dévié de sa direction primitive et prenait les couleurs de l'arc-en-ciel. Il signala le fait sans en donner d'explication. Grimaldi paraît avoir supposé que ces couleurs étaient dues à des différences d'ondulation ; mais ces précurseurs n'observèrent de colorations que sur les bords du faisceau dont la partie centrale, la plus étendue, restait blan-

che. Newton est le premier qui soit réellement parvenu à décomposer la lumière blanche en ses constituants et à réaliser un véritable spectre. Son succès tient à ce qu'il fit usage d'un faisceau incident de lumière très étroit. Dans ces conditions, les images du soleil données par chaque radiation n'empiètent pas sensiblement les unes sur les autres. Chaque radiation simple était dans l'expérience de Newton suffisamment isolée.

Répartition des radiations dans le spectre prismatique. — En admettant seulement 7 couleurs distinctes dans le spectre, Newton assignait à ces couleurs des limites qu'en réalité elles n'ont pas. Il était également convaincu qu'il existait, entre la longueur de spectre et l'étalement de chaque couleur, un rapport constant. Cette idée fausse lui fit considérer comme insoluble le problème de l'achromatisation des lentilles qui devait être résolu ultérieurement par Dollond.

En réalité, les couleurs sont en général très inégalement réparties dans des spectres produits avec des prismes de natures différentes. La différence $n_o - n_r$ des indices de réfraction des radiations extrêmes du spectre ne saurait donc, comme le pensait Newton, définir numériquement la dispersion.

Supposons qu'avec deux prismes de natures différentes, on arrive à projeter deux spectres l'un au-dessous de l'autre de telle sorte que les extrémités des deux spectres coïncident. Les extrémités rouges coïncident, dans ces deux spectres, ainsi que les extrémités violettes; mais il n'en sera pas nécessairement de même pour les couleurs intermédiaires qui, dans chacun des spectres, n'auront pas en général le même étalement.

Il résulte de là que les mesures effectuées avec des prismes différents ne seront pas comparables, soit que l'on détermine les déviations angulaires de chaque radiation, soit que l'on repère la position des couleurs sur une échelle.

La dispersion prismatique doit être déterminée pour chaque région du spectre. Si δ est la déviation d'un rayon de longueur d'onde λ, et n l'indice correspondant, on pourra exprimer la

dispersion, en chaque point du spectre, par une relation du genre de celle-ci :

$$\frac{d\delta}{d\lambda} = f(n).$$

La fonction $f(n)$ devra être déterminée dans quelques cas particuliers et pourra être ensuite représentée par un graphique.

Dispersion normale et dispersion anomale. — Pour la plupart des substances transparentes, l'indice augmente à mesure que la longueur d'onde diminue.

On a alors constamment :

$$\frac{dn}{d\lambda} < 0$$

et l'on dit que la dispersion est normale.

Mais pour certains corps, cette dérivée, d'abord négative, peut changer de signe à partir d'une certaine valeur de la longueur d'onde. On a alors :

$$\frac{dn}{d\lambda} > 0$$

et, dans ce cas, la dispersion est dite anomale.

Il résulte de là que certaines substances pourront avoir, par exemple, le même indice pour un rayon bleu et pour un rayon rouge, de telle sorte qu'avec un prisme d'une telle substance, on obtiendra un spectre dans lequel les rayons rouges se superposeront aux rayons bleus et les rayons verts aux rayons orangés : le spectre se replie ainsi sur lui-même. Un spectre obtenu avec un prisme de vapeur d'iode est dans ce cas.

Ce qui précède montre à quel point la dispersion varie d'une substance à une autre. La dispersion anomale est, ainsi que nous le verrons plus loin, en rapport étroit avec l'absorption. Dans les spectroscopes, la matière des prismes doit nécessairement jouir d'une dispersion normale.

§ 10. — Dispersion par diffraction

Il n'y a pas qu'avec les prismes que l'on peut disperser, par ordre de réfrangibilité les radiations superposées dans un faisceau de lumière. On sait, depuis les recherches de Grimaldi, que la lumière ne se transmet pas toujours rigoureusement en ligne droite. Le bord d'un écran ne tranche pas une onde. La lumière contourne toujours légèrement l'obstacle, et les différentes radiations se comportent dans ce phénomène d'une manière différente. En astreignant la lumière blanche à passer par une fente très étroite, on observe sur un écran placé derrière la fente, une bande centrale blanche entourée de bandes irisées, parallèles à la fente. Si la lumière est monochromatique, on observe sur l'écran une image centrale très lumineuse de la fente et, de part et d'autre, des bandes estompées alternativement lumineuses et obscures, symétriquement disposées et de plus en plus larges et atténuées à mesure qu'elles sont plus éloignées de l'image centrale.

En lumière monochromatique, la position des bandes dépend de la nature de la radiation. Ce phénomène de diffraction permet donc de décomposer la lumière blanche, puisque les radiations de différentes longueurs d'onde sont inégalement déviées. Mais, alors que dans la dispersion prismatique, les rayons violets sont plus déviés que les rayons rouges, c'est le contraire qui se produit dans la dispersion par diffraction. Les rayons violets, de plus petite longueur d'onde que les rayons rouges, sont moins déviés que ceux-ci.

Enfin, alors qu'un prisme ne donne qu'un seul spectre, on obtient, par diffraction, plusieurs spectres. Les deux spectres symétriques les plus voisins de l'image centrale sont les spectres du premier ordre, les deux suivants sont les spectres du second ordre. Les spectres d'ordre supérieur sont les plus éloignés; ce sont les plus étalés, mais aussi les plus pâles.

Réseaux. — Avec une seule fente, les résultats obtenus ne sont pas satisfaisants : chaque radiation est très étalée et

empiète sur les radiations voisines. Fraunhofer pensa, qu'il obtiendrait de meilleurs spectres en multipliant le nombre des fentes qu'il fit équidistantes, très rapprochées et toutes semblables, en tendant, entre deux vis de même pas, des fils d'argent. Un dispositif de ce genre porte le nom de réseau. Dans un réseau, l'empiétement des radiations voisines, les unes sur les autres, diminue à mesure que l'on augmente le nombre des fentes. On exprime ce fait en disant que le « pouvoir séparateur » d'un réseau est proportionnel au nombre des fentes.

Dans le cas où la lumière incidente est normale au plan du réseau : si l'on désigne par b la largeur fondamentale du réseau, c'est-à-dire l'espace qui sépare deux fentes consécutives; par λ la longueur d'onde d'une radiation qui a subi une déviation représentée par l'angle D, on a :

$$\lambda = b \sin D.$$

Le sinus de l'angle de déviation est proportionnel à la longueur d'onde et inversement proportionnel à la largeur fondamentale du réseau. Ainsi, la dispersion est d'autant plus grande que la largeur fondamentale est plus petite. Pour obtenir de grands spectres, il faudra que les fentes soient très étroites et très rapprochées les unes des autres.

Le rapport entre la largeur des fentes et l'espace opaque qui sépare deux fentes consécutives n'intervient pas pour la dispersion, mais de ce rapport dépend l'éclat de la radiation déviée.

Les réseaux permettent des mesures directes de longueurs d'onde, ce qui ne peut être réalisé avec les prismes dont on ignore en général la loi de dispersion. Pour les réseaux, la loi de dispersion est donnée par la formule simple

$$\lambda = b \sin D$$

quand la lumière incidente est normale au plan du réseau.

La longueur d'onde λ d'une radiation se déduit de la connaissance de b et de D, grandeurs directement mesurables.

C'est ainsi que Fraunhofer détermina les premières longueurs d'onde qui furent connues. Les nombres qu'il obtint

avec ses réseaux assez grossiers, sont très remarquables. Il trouva, par exemple, pour la raie D (raie jaune du sodium) des nombres variant entre o ^{mm} 0005897 et o ^{mm} 0005882. Le nombre actuellement adopté est o ^{mm} 0005893.

Spectres d'ordre supérieur. — Nous avons vu que l'on obtient par diffraction des spectres de plusieurs ordres.

Dans le cas où la lumière est normale au plan du réseau, la radiation de longueur d'onde λ appartient au spectre du 1er ordre si l'on a :

$$\lambda = b \sin D$$

au spectre du 2e ordre, si l'on a :

$$2\lambda = b \sin D$$

au spectre du n^{ieme} ordre si l'on a :

$$n\lambda = b \sin D.$$

La dispersion des spectres d'ordre supérieur est plus grande que celle des spectres plus voisins de l'image centrale : nous avons vu que l'on peut définir la dispersion par la dérivée

$$\frac{dD}{d\lambda}.$$

Or pour le spectre d'ordre n, on a :

$$n\lambda = b \sin D$$

d'où :

$$\frac{dD}{d\lambda} = \frac{n}{b \cos D}.$$

Le numérateur de cette fraction augmente, et le dénominateur diminue, à mesure qu'augmente l'ordre du spectre ; la dispersion s'accroît donc avec l'ordre du spectre considéré.

Empiètement des spectres des divers ordres. — Les spectres des divers ordres empiètent d'ailleurs les uns sur les autres. C'est ainsi que les radiations de longueur d'onde λ_1 λ_2 λ_3 .... λ_n se superposent si l'on a :

$$\lambda_1 = 2\lambda_2 = 3\lambda_3 = ... = n\lambda_n = b \sin D.$$

Ces diverses radiations appartiennent nécessairement à des régions très distinctes du spectre ; leurs propriétés sont alors assez différentes pour que ces superpositions ne gênent pas les observations.



Absence des spectres de certains ordres. — Les spectres de certains ordres peuvent faire défaut. Cette disparition dépend du rapport qui existe entre la largeur des fentes α et la largeur de l'espace opaque β qui sépare deux fentes consécutives.

Si ce rapport est égal à l'unité : $\alpha = \beta$, les spectres d'ordre pair font défaut.

Si les espaces pleins sont deux fois plus larges que les fentes : $2\alpha = \beta$ les spectres d'ordre $3n$ font défaut.

D'une manière générale si l'on a $m\alpha = \beta$, les spectres d'ordre $(m + 1)\,n$ font défaut.

Condition pour qu'une radiation figure dans un spectre de réseaux. — De la relation fondamentale :

$$\lambda = b \sin D.$$

on tire :

$$\sin D = \frac{\lambda}{b} \cdot$$

Il est donc nécessaire que l'on ait :

$$\frac{\lambda}{b} < 1$$

d'où :

$$\lambda < b.$$

Si la longueur fondamentale est trop petite, les radiations de longueur d'onde plus grande qu'elle, ne figurent pas dans le spectre. On ne peut donc étudier avec des réseaux, des radiations de grande longueur d'onde que si l'espace fondamental est suffisamment grand.

§ 11. — Propriétés des différentes régions du spectre

Propriétés lumineuses. — Un système dispersif, prisme ou réseau, ne fait que séparer les unes des autres les radiations superposées dans la lumière incidente. Il ne change pas les propriétés des différentes radiations.

Les propriétés lumineuses du spectre, c'est-à-dire les colorations diverses des différentes radiations, ont d'abord attiré exclusivement l'attention.

Propriétés chimiques. — En 1777 le chimiste Scheele remarqua que les sels d'argent qui se décomposent à la lumière, noircissent inégalement suivant la région du spectre où ils sont exposés. D'après Scheele, la région la plus active était l'extrémité du violet.

Les radiations spectrales jouissent donc non seulement de propriétés lumineuses, mais encore de propriétés chimiques.

Propriétés calorifiques. — D'autre part, Herschell en 1800, gêné dans ses recherches astronomiques par des phénomènes calorifiques, voulut en connaître la cause afin de l'éliminer. Il pensait que des rayons de chaleur pénétraient dans son télescope en même temps que des rayons de lumière, et il espérait les arrêter par des milieux absorbants convenables, tels que des verres colorés. Il entreprit, à cette fin, l'étude du spectre.

Spectre infra-rouge. — Herschell chercha à l'aide d'un thermomètre sensible comment la chaleur était répartie dans le spectre. Il trouva ainsi que le maximum de chaleur se trouvait en dehors des limites du spectre lumineux et en deçà des rayons rouges. Il conclut à l'existence d'un spectre calorifique ou spectre infra-rouge plus étendu que le spectre visible et se superposant partiellement avec lui.

Spectre ultra-violet. — En reprenant les expériences de Scheele, Inglefield, puis Ritter et Wollaston constatèrent que le chlorure d'argent noircit encore, bien au delà du violet, en dehors du spectre visible, et ils en conclurent qu'un spectre d'action chimique ou spectre ultra-violet plus étendu que le spectre visible se superposait partiellement avec ce dernier.

Existence d'un spectre unique s'étendant de l'infra-rouge à l'extrémité de l'ultra-violet. — L'on crut longtemps à l'existence de trois spectres distincts, l'un calorifique, l'autre lumineux, le troisième chimique. On les attribuait à des radiations calorifiques, lumineuses et chimiques distinctes et l'on considérait le problème de leur séparation comme accessible à l'expérience. Mais les nombreuses recherches entreprises dans ce but ne donnèrent que des résultats négatifs. Chaque fois que l'on supprime une radiation, on supprime du même

coup les propriétés calorifiques, lumineuses et chimiques de cette région spectrale. Il n'y a donc point trois genres de radiations mais un seul et un spectre unique qui s'étend des confins de l'ultra-violet aux limites de l'infra-rouge. Chaque radiation possède trois qualités inséparables : propriétés calorifiques, propriétés lumineuses, propriétés chimiques. Mais suivant la région spectrale considérée, ces trois qualités varient très inégalement. Les rayons de grandes longueurs d'onde jouissent à un haut degré de propriétés calorifiques et à un degré presque nul de propriétés chimiques. Les radiations de courte longueur d'onde ont, au contraire, des propriétés calorifiques extrêmement faibles et des propriétés chimiques très puissantes. Les propriétés lumineuses sont restreintes à une région moyenne, d'étendue relativement faible, et qui correspond aux étroites limites entre lesquelles l'œil est sensible à l'action des radiations.

En employant un langage familier aux chimistes, nous pourrions exprimer ce qui précède en disant que le thermomètre est un réactif sensible des radiations de grande longueur d'onde ; que l'œil est le meilleur réactif des régions moyennes du spectre et que les sels d'argent sont par excellence les réactifs des radiations de courte longueur d'onde.

Actuellement, les limites extrêmes des spectres correspondent environ aux longueurs d'onde 60 μ pour l'infra-rouge (rayons restants de Rubens) et 0,1 μ pour l'ultra-violet (rayons de Schumann) (1). Le spectre visible compris entre 0,8 μ et 0,4 μ environ, n'occupe donc qu'une région assez étroite du spectre connu.

Ondes hertziennes. — Au delà des limites connues de l'infra-rouge se placent les ondes hertziennes. Ces radiations électro-magnétiques se propagent avec la même vitesse que la lumière et suivent les mêmes lois. Leurs longueurs d'onde peuvent atteindre des valeurs considérables, de l'ordre du kilomètre par exemple. Les ondes hertziennes les plus courtes que l'on sache réaliser sont de l'ordre du millimètre. L'inter-

(1) Au-delà des rayons de Schumann, si aisément absorbables, il paraît exister encore d'autres rayons moins absorbables que les précédents.

valle qui sépare le spectre hertzien du spectre infra-rouge n'est donc pas très considérable. A force de reculer leurs limites, ces deux spectres finiront sans doute par se rejoindre, car il paraît infiniment probable que les ondes lumineuses et les ondes hertziennes ont la même origine, ainsi que nous l'avons admis au début de ce chapitre.

Observations dans l'infra-rouge. — Les propriétés calorifiques de l'infra-rouge sont mises à profit pour l'étude de cette région du spectre. Pour les observer on déplace dans l'Infra-rouge soit de petites piles thermo-électriques (Rubens) soit des bolomètres (Langley).

En principe, le bolomètre est constitué par un fil métallique relié aux bornes d'un galvanomètre très sensible. On sait que la conductibilité des métaux diminue quand on élève leur température ; de sorte qu'en parcourant l'infra-rouge avec un tel fil placé normalement à la bande spectrale, on mesure l'intensité calorifique des diverses radiations.

On peut encore étudier l'infra-rouge photographiquement, en se servant de plaques sensibles spéciales (Abney). Une quatrième méthode consiste à exposer à l'action de ces rayons une substance phosphorescente rendue préalablement lumineuse par une exposition à la lumière. La chaleur a pour effet d'accroître l'émission lumineuse des corps phosphorescents ; la phosphorescence est alors plus vive, mais de plus courte durée. Les radiations infra-rouges, en frappant la substance phosphorescente insolée, exaltent sa phosphorescence aux points frappés. Le spectre infra-rouge apparaît ainsi comme une bande plus lumineuse que le fond sur lequel il se détache. Cette bande s'affaiblit ensuite. Toute image finit par disparaître, mais elle reparaît bientôt sous forme d'image négative. La bande infra-rouge se détache alors en sombre sur un fond plus lumineux (Becquerel). On emploie généralement des réseaux pour explorer cette région du spectre. Avec les réseaux, la dispersion des radiations de grande longueur d'onde est la même que celle des rayons de courte longueur d'onde. Mais avec les prismes, les radiations de grande lon-

gueur d'onde sont beaucoup plus resserrées que les radiations de longueur d'onde plus faible.

D'après ce que nous avons vu précédemment, l'infra-rouge ne peut figurer dans un spectre de réseaux que si l'espace fondamental est plus grand que les longueurs d'onde des radiations que l'on se propose d'étudier. Ces réseaux sont constitués par des fils métalliques bien parallèles tendus entre deux vis de pas égaux. Ces réseaux sont analogues aux premiers appareils de ce genre que construisit Fraunhofer.

Observations dans l'ultra-violet. — On explore la région ultra-violette du spectre par les méthodes photographiques. Les radiations sont projetées sur une plaque sensible. Dans ce cas, les prismes sont plus convenables que les réseaux. Ils absorbent moins la lumière. La matière des prismes doit être choisie elle-même à bon escient. Le verre doit être rejeté parce qu'il est opaque aux rayons de faible longueur d'onde (1). Le flint absorbe la lumière ultra-violette à partir de 0,32 μ et le crown à partir de 0,30 μ environ.

Jusqu'à environ 0,20 μ on peut employer le quartz; mais au delà, il faut, non seulement employer la fluorine, plus transparente à ces radiations que le quartz, mais encore opérer dans le vide parce que l'air perd toute transparence pour les radiations de longueur d'onde voisine de 0,1 μ (Schumann).

§ 12. — Classification des spectres

Absorption de la lumière émise par les sources. — Les radiations émises par une source de lumière sont toujours plus ou moins absorbées par les milieux qu'elles traversent. Si l'on

(1) Les verres sont des dissolutions solides dans lesquelles la silice joue le rôle de dissolvant. Or la silice est transparente pour l'ultraviolet. Par un choix convenable des corps dissous, il est hors de doute que l'on pourrait obtenir des verres transparents par l'ultraviolet. Ces substances devront seulement être très pures parce que certaines impuretés — le fer par exemple — sont très absorbantes.



pouvait annuler cette absorption, les intensités des radiations dans le spectre obtenu seraient dans le rapport où elles existent dans la source. En pratique, l'intensité des radiations d'une source, diffère d'une radiation à l'autre. L'intensité des radiations d'un spectre dépend autant de la nature des milieux traversés par la radiation que de la source de lumière. Si, d'autre part, l'on savait réaliser une source capable d'émettre avec la même intensité toutes les radiations spectrales, on pourrait déterminer exactement l'absorption des milieux traversés par la lumière.

Mais ce que l'on ne peut faire pour toute l'étendue du spectre, peut être à peu près réalisé pour certaines régions ; et l'on peut déterminer, avec une grande approximation, l'intensité des radiations, ou plutôt l'intensité de leurs qualités, sans avoir à tenir compte des absorptions parasites, si l'on a soin d'utiliser des appareils de dispersion très transparents pour la région spectrale que l'on étudie.

On pourra tracer ainsi une courbe des intensités calorifiques, une courbe des intensités lumineuses, une courbe des intensités d'action chimique.

Spectres d'émission, spectres d'absorption, spectres photochimiques. — En ce qui concerne la courbe des intensités d'action chimique, il importe de remarquer qu'elle caractérise au même titre que la source elle-même, les substances qui réagissent, parce qu'avec des substances photochimiques différentes et la même source, on obtient des courbes différentes. Ces spectres photochimiques ont reçu pour cette raison le nom de spectres de réactions.

Des sources différentes donnent des spectres qui diffèrent les uns des autres par l'intensité des radiations émises.

D'autre part si l'on interpose des substances différentes sur le trajet des rayons émis par la même source, on obtient encore des spectres différents.

Nous sommes ainsi amenés à distinguer trois catégories de spectres :

1° Les spectres d'émission, caractéristiques des sources de lumière ;

2° Les spectres d'absorption caractéristiques des milieux traversés par la lumière ;

3° Les spectres photochimiques caractéristiques des substances qui réagissent chimiquement sous l'influence de la lumière.

Spectres continus, bandes et lignes. — Tantôt ces spectres se présentent comme de larges bandes continues dans lesquelles la courbe des intensités n'admet qu'un maximum. Mais il arrive fréquement que ces *spectres continus* admettent plusieurs maxima. Chacun de ces maxima constitue une bande lorsqu'ils sont séparés par des espaces suffisamment sombres. Ces spectres portent le nom de *spectres de bandes.*

Fréquemment, ces bandes sont d'une étroitesse extrême ; et si l'on a eu soin de ne laisser pénétrer la lumière de la source dans l'appareil dispersif que par une fente étroite, ces bandes prennent l'aspect de lignes ou raies, parallèles à la fente. Les spectres de cette constitution portent le nom de *spectres de lignes.*

Les bandes de certains spectres sont constituées par des lignes étroites, très rapprochées, qui ne s'observent qu'avec des appareils bien réglés et dans lesquels les radiations voisines n'empiètent pas les unes sur les autres. Les spectres des gaz raréfiés incandescents présentent de telles *bandes résolubles en raies* : mais toutes les bandes spectrales ne sont pas dans ce cas : les bandes fournies par les solides phosphorescents ou incandescents ne sont pas résolubles en raies.

Il existe des spectres dont les bandes sont distribuées périodiquement dans le spectre et présentent l'aspect de cannelures. Ce sont les spectres de *bandes cannelées.*

Les bandes sombres d'absorption se classent comme les bandes brillantes d'émission.

Les bandes sont tantôt symétriques, tantôt dissymétriques suivant qu'elles sont également ou inégalement estompées de part et d'autre de leur zone d'intensité maxima.

§ 13. — Qualités du spectre

Pureté, étendue, éclat. — La valeur d'un spectre dépend de la finesse des détails qu'on y peut observer. Pour pouvoir distinguer les détails d'un spectre, il est nécessaire que les diverses radiations n'empiètent pas les unes sur les autres. Cette qualité du spectre porte le nom de *pureté*. La pureté d'un spectre est indépendante de son étendue. L'*étendue*, appelée parfois improprement dispersion, est une qualité du spectre qui ne présente d'avantages que pour la commodité des observations. Ces avantages sont illusoires, si malgré son étendue, le spectre manque de pureté. Enfin il serait tout à fait inutile d'avoir un spectre pur et étendu, si ce spectre ne présentait pas un *éclat* suffisant pour se prêter aisément aux observations.

Pureté, étendue, éclat sont les trois qualités d'un spectre. Les deux dernières qualités sont parfois difficilement compatibles. Il est bien évident, par exemple, que si la source de lumière manque d'éclat, il n'y aura que des inconvénients à étaler son spectre sur une grande longueur. D'autre part, les conditions nécessaires à la pureté nuisent en général à l'éclat. Chaque raie devant être aussi étroite que possible pour que les radiations voisines ne puissent empiéter les unes sur les autres, la fente doit être elle-même très étroite. Cette condition nuit évidemment à l'éclat du spectre, puisque la quantité de lumière qui entre dans l'appareil diminue nécessairement avec l'étroitesse de la fente.

Réseaux. — Dans l'étude sommaire que nous avons faite des réseaux, nous avons vu que pour bien séparer les radiations voisines les unes des autres, le réseau doit se composer d'un très grand nombre de fentes. Il est nécessaire d'ajouter que la valeur d'un réseau dépend essentiellement du soin apporté à sa construction. Il faut que sa longueur fondamentale soit bien constante sur toute son étendue et que le rapport de la largeur des fentes aux espaces opaques qui les séparent soit également bien constant. Un réseau qui satisfait à ces

trois conditions donne des spectres purs. Les spectres de réseaux sont d'autant plus étendus que la longueur fondamentale est plus petite.

La déviation D est d'autant plus grande que b est plus petit :

$$\lambda = b \sin D.$$

Les réseaux absorbent toujours beaucoup de lumière, puisque la majeure partie de la lumière incidente se retrouve, en général, dans l'image centrale, et que la lumière correspondant à chaque radiation est répartie dans un très grand nombre de spectres.

On ne peut donc employer les réseaux qu'avec des sources de lumière de grand éclat. Cette condition exclut l'emploi des réseaux dans certaines recherches chimiques où il est nécessaire d'économiser la matière, parce que les sources de grand éclat consomment naturellement plus de matière que les sources d'éclat faible (1).

Prismes. — C'est pourquoi les spectres de réseaux ne sont employés dans les recherches chimiques que rarement. Dans la plupart des circonstances où le chimiste a recours à l'analyse spectrale, les substances qu'il recherche sont rares et coûteuses. Il choisit alors de préférence des dispositifs peu dispendieux au point de vue de la consommation des matières. Ce sont les appareils à prismes, toujours moins absorbants que les réseaux, auxquels il donne la préférence. Et parmi ceux-ci, il choisit, non pas ceux qui donnent les spectres les plus étendus, mais ceux qui absorbent le moins de lumière. Un spectroscope à équipage optique de quartz est à ce point de vue supérieur à un spectroscope à équipage de verre, pour les observations dans la partie violette du spectre, bien que le verre soit beaucoup plus dispersif que le quartz. Mais, qu'un

(1) C'est pour cette raison que nous limiterons l'étude des réseaux aux principes qui ont été précédemment exposés. Il suffira d'ajouter que les réseaux de Fraunhofer ne sont plus employés que dans des cas très spéciaux. Actuellement les réseaux sont gravés soit sur verre (réseaux transparents) soit sur métal (réseaux réfléchissants). Ils sont plans ou concaves.



spectre soit étendu ou non, peu ou très lumineux, il est toujours nécessaire qu'il soit le plus pur possible.

Grossissement des spectres. — Un spectre pur, soit qu'on en observe directement l'image, soit qu'on le fixe sur la plaque photographique peut toujours être grossi. Le grossissement doit être proportionné à la pureté du spectre et ne doit jamais dépasser ce qui est strictement nécessaire pour faciliter les observations.

Il est bien évident qu'en grossissant un spectre, on en grossit aussi les imperfections et on nuit toujours à sa finesse. Avec un fort grossissement, une raie étroite semblera large, et la précision des observations n'y pourra rien gagner. D'autre part, les bandes faibles et naturellement larges pourront passer totalement inaperçues.

Un spectre de bandes estompées, non résolubles en raies, comme le sont certains spectres d'absorption ou de phosphorescence perd plus qu'il ne gagne à être grossi. Seuls les spectres de raies étroites peuvent y gagner, mais sous la réserve que l'étendue ne nuira pas trop à la finesse des détails, ni à l'éclat des lignes faibles.

§ 14. — Conditions nécessaires pour obtenir des spectres purs avec les prismes

Minimum de déviation. — Pour obtenir un spectre bien pur avec un prisme, il ne suffit pas de disposer d'une fente étroite. Il est nécessaire que chaque raie puisse être considérée comme une bonne image de la fente. Or toutes les raies d'un spectre ne peuvent être simultanément de bonnes images de la fente. Parmi les conditions suffisantes pour atteindre ce résultat, il faut que le prisme occupe par rapport à la direction de la radiation, une position privilégiée.

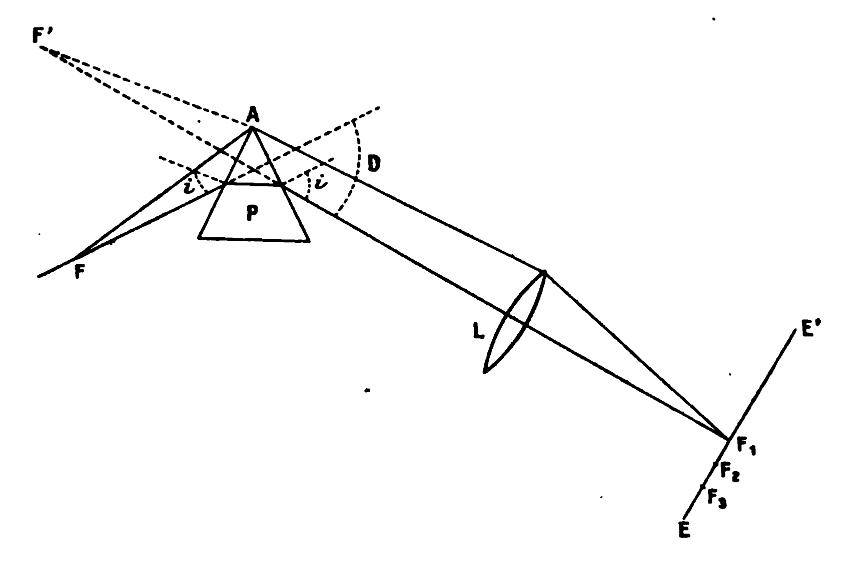
Lorsque l'on dévie un rayon de lumière simple, au moyen d'un prisme, et que l'on fait tourner le prisme autour de son arête, constamment dans le même sens, on constate que la déviation varie avec l'incidence. Il existe une position du prisme pour laquelle cette déviation est minima. Si l'on

mesure alors les angles d'incidence et d'émergence du rayon, aux deux faces du prisme, on constate que ces angles sont égaux. Si A est l'angle du prisme et D la déviation minima on trouve par un calcul simple et classique :

$$\sin \frac{D + A}{2} = n \sin \frac{A}{2}$$

L'expérience et le calcul permettent de déterminer cette direction privilégiée, suivant laquelle, on peut obtenir avec un prisme une véritable image de la fente.

Dans tout ce qui précède, nous avons supposé que la lumière incidente était constituée par un faisceau étroit de rayons



parallèles. Ce n'est qu'exceptionnellement qu'il en est ainsi; par exemple, lorsque l'on fait usage d'un faisceau de lumière solaire. Seul le soleil jouit d'un éclat suffisant pour permettre de réaliser un spectre aisément observable, suivant le montage adopté par Newton.

En général, la fente est vivement éclairée par la source de lumière; et pour obtenir une image de la fente, il faut interposer au moins une lentille convergente, sur le parcours du cône de lumière émergeant de la fente.

Soient F la fente, P le prisme, L la lentille et EE' un écran

sur lequel les images de la fente sont observées. La fente F est vivement éclairée par de la lumière monochromatique; par exemple, celle que l'on obtient avec une flamme de bec Bunsen jaunie avec du chlorure de sodium. Le faisceau de lumière qui tombe sur le prisme est supposé très étroit. En tournant le prisme autour de son arête, nous obtiendrons sur l'écran diverses images F_1 F_2 F_3. La déviation est mesurée par l'angle D. L'image F_1 correspond au minimum de déviation.

Si l'on examine attentivement ces différentes images, par exemple au moyen d'une loupe — ce qui permet de supprimer l'écran — on constate qu'elles sont d'autant plus nettes que l'on se rapproche davantage du minimum de déviation, position pour laquelle l'image de la fente est parfaitement nette. Le prisme possède donc pour cette position seule un véritable foyer. Tout se passe comme si, abstraction faite du prisme, la fente était reportée à ce foyer F'.

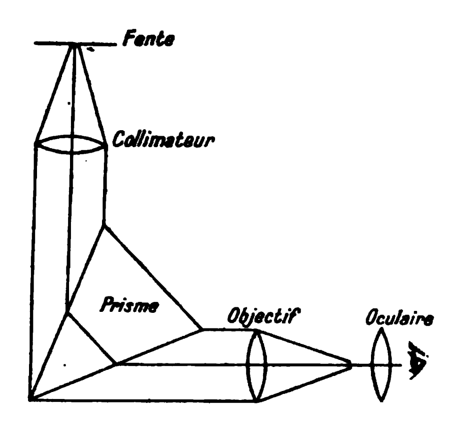
Si le faisceau de lumière émergeant de la fente n'est pas composé de lumière simple, mais de radiations différentes, les différentes raies ne seront de bonnes images de la fente, qu'autant que les rayons correspondants seront mis successivement au minimum de déviation. Il sera donc nécessaire de modifier la position du prisme pour observer les différentes raies, dans les conditions les plus favorables.

Collimation. — Le dispositif qui vient d'être indiqué fut employé longtemps pour obtenir les spectres prismatiques. Il est loin de remplir les meilleures conditions. Par exemple, il est difficile d'utiliser dans ce montage la totalité des faces du prisme. Or il y a grand avantage à faire pénétrer à travers le prisme le plus de lumière possible.

On y parvient aisément en plaçant en arrière de la fente une seconde lentille convergente dite collimatrice, de telle sorte que la fente coïncide avec le foyer.

Les rayons qui émergent de cette lentille sont ainsi rendus parallèles. Le faisceau de rayons parallèles tombe ensuite sur la première lentille désignée du nom d'objectif; et l'on peut examiner les différentes raies avec une loupe dite oculaire.

L'objectif et l'oculaire constituent une lunette que l'on déplace autour de l'axe du prisme pour observer les différentes raies. Mais il existe autant de foyers d'une lentille qu'il y a de radiations différentes qui la traversent, de sorte qu'il ne peut y avoir qu'une seule radiation pour laquelle la lentille collimatrice a son foyer en coïncidence avec la fente. Seul le faisceau de lumière correspondant à cette radiation



sera parallèle. Pour ce faisceau et celui-là seul, le foyer du prisme sera rejeté à l'infini, quelle que soit la position du prisme, et l'objectif donnera avec ce faisceau une raie parfaitement nette qui sera une véritable image de la fente.

Principe du spectroscope à prismes. — Ainsi, nous ne pourrons avoir dans le spectre, pour une position donnée du prisme, que deux raies parfaitement nettes : la raie pour laquelle le prisme est au minimum de déviation et celle pour laquelle le collimateur donne un faisceau de rayons parallèles.

Si ces deux conditions sont réalisées simultanément pour la même raie, celle-ci présentera nécessairement un maximum de netteté ; mais si l'on se propose d'examiner un spectre assez étendu sans avoir à trop modifier le réglage de l'appareil pour l'examen des raies successives, il y aura avantage à placer le prisme au minimum de déviation et à rendre le faisceau parallèle pour des radiations assez éloignées, sans qu'elles le soient exagérément. Les raies comprises entre les

deux lignes qui forment les meilleures images seront alors elles-mêmes assez bonnes. Le seul réglage nécessaire pendant les observations se réduira alors à un déplacement de l'oculaire pour la mise au point des différentes raies.

Pouvoir de résolution. — En dehors de ces conditions établies depuis longtemps pour obtenir de bonnes raies, il y en a une autre dont l'importance a été mise en lumière récemment par lord Rayleigh.

Il est nécessaire que la différence des chemins parcourus à travers le prisme, par les rayons qui limitent le faisceau, soit aussi grande que possible. Si donc les rayons couvrent toute la surface latérale du prisme, le spectre sera d'autant plus pur que la largeur de la base du prisme sera plus grande, car la différence des chemins parcourus à travers le prisme par les rayons extrêmes se réduira à cette base. Il y a donc avantage à avoir de grands prismes à la condition d'utiliser toute leur surface.

Si au lieu d'un prisme on en emploie plusieurs que la lumière traverse consécutivement, le *pouvoir de résolution* de l'ensemble, c'est-à-dire la possibilité de donner plus de détails dans le spectre sera proportionnel à la somme des largeurs des bases de ces prismes, si la totalité de leur surface est utilisée. On définit souvent le « pouvoir de résolution » comme le rapport de la distance entre deux raies à la largeur de l'image monochromatique de la fente.

Il y a donc avantage à employer plusieurs prismes, à la condition de bien régler la position de chacun d'eux quand l'éclat des sources observées est suffisant pour pallier l'inconvénient qui résulte des pertes de lumière dues à l'absorption propre à la matière des prismes, et surtout dues aux réflexions inévitables sur les faces des prismes successifs où tombe la lumière incidente.

On voit que dans ce cas, l'éclat du spectre diminue à mesure que l'on s'efforce d'en accroître la pureté.

Il est évidemment nécessaire de proportionner les lentilles à la dimension des prismes. Il y a avantage à employer des lentilles à long foyer et convenablement diaphragmées.

En résumé, pour obtenir de bons spectres prismatiques, il faut :

1° Disposer d'une fente étroite ;

2° Transformer le faisceau de lumière incidente en un faisceau de rayons parallèles pour une radiation convenablement choisie ;

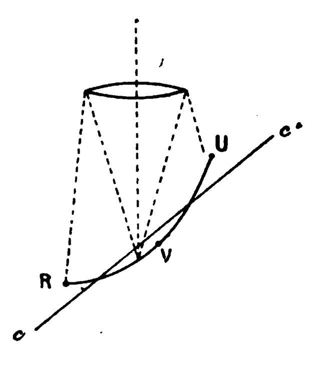
3° Mettre le prisme au minimum de déviation pour une radiation choisie à bon escient ;

4° Utiliser la majeure partie des faces du prisme et proportionner les lentilles au prisme dont on dispose.

§ 15. — Diacaustique. Emploi des lentilles achromatiques

Oculaires fluorescents. — Dans le montage décrit au paragraphe précédent, l'oculaire ne présente d'intérêt que pour le spectre visible. Toutefois à l'aide d'*oculaires fluorescents* on peut étudier la région ultra-violette du spectre (Soret). En principe, on utilise dans ces oculaires, la propriété dont jouissent les rayons ultra-violets d'exciter la fluorescence de certaines substances telles que le verre d'urane, les solutions de sulfate de quinine, d'esculine, etc. Ces substances s'illuminent au point où elles sont frappées par les radiations ultra-violettes qui peuvent être ainsi directement observées à l'aide d'un oculaire.

Diacaustique. — Plus généralement, les spectres ultra-violets sont recueillis sur la plaque photographique; on ne procède plus guère autrement aujourd'hui. Souvent même, les spectres visibles sont eux-mêmes photographiés. Or, au-delà de l'objectif, les diverses radiations forment leur image le long d'une courbe appelée *diacaustique*. Cette diacaustique est représentée dans la figure ci-contre. En R les rayons rouges, en V les rayons violets, en U des



rayons ultra-violets forment leur image. La distance focale des rayons ultraviolets est plus courte que celle des rayons violets, plus courte elle-même que celle des rayons rouges. Pour obtenir de bonnes images photographiques, il faudrait faire épouser exactement à la pellicule sensible la forme de la diacaustique. On le fait quelquefois en utilisant des pellicules souples que l'on applique contre un gabarit, dont la forme a été déterminée expérimentalement. Dans cet ordre d'idées, les calculs donnent rarement des résultats suffisamment précis et des retouches sont toujours nécessaires.

Mais il y a généralement avantage à employer des plaques rigides. Dans ce cas, on incline le châssis photographique suivant cc', par exemple, de manière à s'écarter le moins possible d'une mise au point moyenne, qui n'est réellement satisfaisante qu'au voisinage des points où la plaque coupe la diacaustique.

Il y a alors avantage à mettre le prisme au minimum de déviation pour celui de ces points qui correspond à la longueur d'onde la plus petite, et à rendre les rayons parallèles, à l'aide du collimateur, pour la radiation qui correspond à l'autre point.

Comme, pour les régions ultra-violettes lointaines, la diacaustique diffère peu d'une droite, on obtiendra dans ce cas de très bonnes images que l'on pourra encore perfectionner en fléchissant légèrement les plaques autant que le verre pourra résister à cette flexion sans se briser.

Lentilles achromatiques. — Pour diminuer l'inconvénient relatif à la forme de la diacaustique dans la région visible du spectre et à sa grande inclinaison, par rapport au faisceau, dans l'ultra-violet, on emploie au lieu de lentilles simples pour le collimateur et l'objectif, des *lentilles achromatiques*.

Une lentille achromatique se compose de deux lentilles accolées, l'une convergente, l'autre divergente. L'ensemble des deux lentilles est convergent. Ces deux lentilles sont faites de verres différents et d'indices tels, qu'en calculant les courbures, les foyers correspondant à deux radiations convenablement éloignées dans l'échelle spectrale coïncident, tout en

laissant subsister la convergence du faisceau. C'est ainsi que Dollond sut résoudre un problème que Newton considérait comme insoluble.

La lentille divergente achromatise la lentille convergente pour ces deux radiations seulement. Pour les autres, l'achromatisme n'est qu'approché.

On achromatise les lentilles de crown avec du flint, pour les rayons visibles; le quartz avec la fluorine ou le spath, pour les rayons ultra-violets.

Avec des lentilles achromatiques, la diacaustique se confond sensiblement avec un plan.

Dans tous les spectroscopes, les lentilles sont achromatiques. De cette manière, le réglage de l'oculaire, nécessaire pour mettre les différentes raies au point, est réduit à un minimum.

Dans les spectrographes destinés à explorer seulement l'ultra-violet, il n'y a pas grand avantage à employer des lentilles achromatiques. Il est en effet difficile de se procurer les blocs de fluorine ou de spath exempts de défauts, qui sont nécessaires pour achromatiser des lentilles de quartz de grandes dimensions.

§ 16. — Repérage des raies

Mesures en unités arbitraires; leur transformation en longueurs d'onde. — C'est seulement lorsque l'on a obtenu un bon spectre que l'on peut faire de bonnes mesures. C'est parce que les raies spectrales sont susceptibles de mesures précises que l'analyse spectrale présente un haut intérêt scientifique.

Avec les premiers spectroscopes à prismes, on mesurait les angles des déviations subies par les radiations; ou bien on relevait la position des lignes spectrales sur une échelle divisée. Ces méthodes ne permettent pas de comparer les résultats obtenus avec deux appareils différents. Elles ne donnent de résultats comparables que pour l'appareil qui a servi à les obtenir.

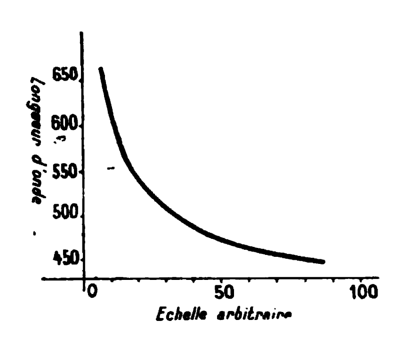
Il est donc nécessaire de savoir exprimer en longueurs d'onde de semblables mesures.

Pour y parvenir, on repère d'abord la position d'un certain nombre de radiations de longueurs d'onde connues, et l'on construit un graphique en portant en ordonnées les longueurs d'onde et en abscisses les mesures arbitraires ; déviations angulaires ou divisions d'une échelle.

A l'aide de cette courbe, on peut exprimer ensuite, en longueurs d'onde, toute raie dont la position a été déterminée sur l'échelle arbitraire.

A chaque spectroscope correspond une courbe particulière.

On peut évidemment remplacer la courbe — qui présente l'inconvénient d'ajouter aux erreurs de mesure des erreurs de graphique — par une formule convenable. Plusieurs formules, dont les coefficients diffèrent nécessairement d'un appareil à l'autre, ont été proposées dans ce but ; mais on n'en fait guère usage que dans les recherches qui exigent une certaine précision. Pour les recherches chimiques, il est suffisant de se servir d'une courbe.



Si l'appareil de dispersion est un réseau, on fait usage de formules analogues à celle que nous avons donnée : [$\lambda = b \sin D$] dans le cas où la lumière incidente est normale au plan du réseau. Les déterminations se ramènent à une mesure de déviation. On place le réseau sur la plate-forme d'un goniomètre. On fait coïncider le réticule de l'oculaire avec la raie à mesurer et on lit directement l'angle que forme la lunette avec le collimateur.

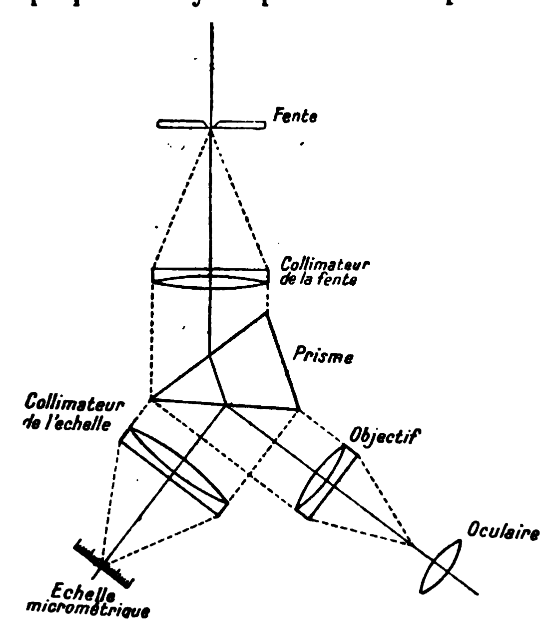
Echelle micrométrique de Kirchhoff et Bunsen. — En pratique, on ne projette plus, avec les spectroscopes actuels, les spectres prismatiques sur un écran ; les raies sont, comme nous l'avons vu précédemment, observées avec un oculaire. La

position des raies est alors relevée sur une échelle micrométrique suivant la méthode imaginée par Kirchhoff et Bunsen.

Le spectroscope de Kirchhoff et Bunsen est représenté schématiquement dans la figure suivante.

Un dispositif spécial permet de projeter l'image d'une échelle micrométrique dans le plan focal de l'objectif où les raies du spectre viennent former leur image.

Cette échelle, convenablement éclairée, se trouve elle-même dans le plan focal d'un collimateur. Le faisceau de rayons parallèles, issu de ce collimateur, est réfléchi totalement sur la face d'émergence du prisme et pénètre dans la lunette en même temps que les rayons parallèles du spectre.



On obtient donc simultanément, dans le plan focal de l'objectif, l'image de l'échelle et l'image du spectre. Ces deux images sont examinées avec l'oculaire. La lunette est mobile autour de l'axe du prisme, et ce mouvement permet de faire coïncider avec le réticule de l'oculaire, les différentes raies spectrales. La position des raies sur l'échelle est ainsi déterminée, dans les mêmes conditions, pour chaque raie.

Avant chaque nouvelle série d'observations, il faut s'assurer que la position de l'échelle n'a pas changé. On fait cette vérification à l'aide des raies d'un spectre connu et l'on fait le réglage nécessaire, dans le cas où les raies ne coïncideraient pas avec les divisions de l'échelle, qui figurent sur la courbe des longueurs d'onde préalablement tracée.

Spectres de référence. — Dans les spectrographes de précision, on ne fait jamais usage d'une échelle. A la place d'une échelle, on photographie sur la plaque, un spectre connu, dit *spectre de référence*. C'est généralement le spectre du fer que l'on utilise dans ce but. Le spectre de référence et le spectre à étudier sont photographiés sur la même plaque, l'un au-dessous de l'autre, grâce à un système de volets que porte la fente.

Les clichés sont mis ensuite sur la plate-forme d'une petite machine à diviser. Les raies sont mises successivement en coïncidence avec le réticule d'un microscope mobile par rapport au spectre. Ce déplacement se fait au moyen de la vis de la machine. On note les tours et les fractions de tour correspondant aux différentes raies, y compris celles du spectre de référence prises comme repères. On construit ensuite une courbe, en portant en ordonnées les longueurs d'onde et en abscisses, les déplacements dus au mouvement de la vis. Cette courbe est tracée à l'aide des raies du spectre de référence dont les longueurs d'onde sont connues. On détermine ensuite, à l'aide de ce graphique, les longueurs d'onde des raies du spectre à étudier.

Unités employées dans les mesures. — Les longueurs d'onde sont exprimées tantôt en microns ($\mu = 10^{-3}$ mm.) c'est-à-dire en millièmes de millimètre, tantôt en millièmes de micron ($\mu\mu = 10^{-6}$ mm.), mais le plus souvent, on les exprime en unités d'Angstrœm (U. A) $\mu' = 10^{-7}$ mm. Les longueurs d'onde du spectre visible et ultra-violet sont exprimées, dans ce système d'unités, à l'aide de quatre chiffres significatifs.

§ 17. — Influences capables de modifier les longueurs d'onde ou l'aspect des raies

Effet Doppler. — Certaines influences peuvent modifier la longueur d'onde d'une raie. C'est ainsi qu'une variation rapide de la distance qui sépare l'observateur de la source de lumière, peut accroître la longueur d'onde ou la diminuer, suivant que la source s'éloigne ou se rapproche de l'observateur.

En effet, on a :

$$\lambda = VT. \qquad (1)$$

Si la source s'éloigne avec une vitesse v, le temps périodique T de la vibration d'un électron demeure constant, mais l'espace apparent parcouru par la lumière pendant l'unité de temps est augmenté de v ; et la longueur d'onde apparente est

$$\lambda' = (V + v) T. \qquad (2)$$

En éliminant T entre les équations (1) et (2).

$$\lambda' - \lambda = \lambda \frac{v}{V}.$$

L'accroissement de la longueur d'onde est donc proportionnel à la longueur d'onde pour chacune des raies issues de la source.

Il est évidemment nécessaire pour que cet effet, dit *effet Doppler*, se produise, que v ne soit pas négligeable vis-à-vis de V.

C'est dans l'analyse spectrale des astres qu'il y a principalement à tenir compte de ce phénomène. Mais les mouvements qui se produisent au sein de la source elle-même, peuvent produire des effets semblables, et c'est à l'effet Doppler que l'on attribue la nébulosité qui entoure les raies larges et intenses de certains spectres.

Influence de la pression. — D'après Humphreys, de fortes pressions, exercées sur des sources de lumière dues à l'incan-

descence des gaz, provoquent un déplacement des raies dans le sens d'un accroissement de la longueur d'onde. Ces déplacements seraient proportionnels aux longueurs d'onde. Celles-ci peuvent croître de 0,0002 μ à 0,001 μ, quand la pression augmente de 1 à 12 atmosphères. Les fortes pressions produisent en outre un élargissement des raies spectrales et ce dernier phénomène est surtout sensible.

Phénomène de Zeemann.— Les déplacements, dus aux actions qui viennent d'être examinées, sont toujours extrêmement faibles. On obtient, ainsi que Zeemann l'a montré le premier, des modifications des raies incomparablement plus nettes, en plaçant les sources de lumière dans des champs magnétiques puissants.

Zeemann fut guidé dans ses recherches par une théorie de H. A. Lorentz, d'après laquelle le mouvement des électrons devait être influencé par un champ magnétique, de telle sorte qu'en examinant la lumière parallèlement aux lignes de force, les raies pouvaient être dédoublées en deux composantes placées symétriquement par rapport à la raie primitive. Ces deux composantes devaient être polarisées circulairement l'une à droite, l'autre à gauche. L'écart entre les composantes devait être proportionnel à l'intensité du champ.

L'expérience a confirmé ces prévisions pour un grand nombre de raies spectrales. Pour un champ de 10.000 unités C. G. S. les composantes d'une raie située dans la partie moyenne du spectre visible peuvent être séparées d'une demi-unité Angstrœm.

Mais outre ce phénomène prévu, on en a observé d'autres. C'est ainsi qu'au lieu de se dédoubler, certaines raies donnent trois composantes.

Enfin, les changements observés perpendiculairement aux lignes de force sont souvent plus complexes encore. Certaines raies peuvent être non seulement triplées, mais encore quadruplées ou même se compliquer davantage.

Les raies, modifiées perpendiculairement aux lignes de force, sont différentes de celles qui sont modifiées parallèlement à ces lignes. La lumière émise jouit de propriétés diffé-

rentes dans des directions différentes par rapport au champ.

Les raies modifiées perpendiculairement aux lignes de force sont polarisées rectilignement. Les composantes d'une raie se divisent alors en deux groupes quelle qu'en soit la complexité. Les raies de l'un des groupes sont polarisées parallèlement aux lignes de force, les autres perpendiculairement.

Ces phénomènes, qui justifient si bien l'hypothèse du mouvement des électrons comme origine de la lumière dans les sources, sont de nature à jeter une vive lumière sur la constitution des atomes, problème dont il serait difficile aux chimistes de se désintéresser.

§ 18. — Renversement des raies spectrales

Loi de Kirchhoff. — On doit à Kirchhoff la loi suivante : Tout corps peut absorber les radiations qu'il émet lui-même dans des conditions déterminées, et il y a égalité entre le pouvoir absorbant et le pouvoir émissif.

En conséquence un gaz qui, dans certaines conditions, émet certaines radiations, est capable de les absorber. C'est pourquoi, au lieu de lignes brillantes se détachant sur un fond sombre, on observe souvent le phénomène inverse, c'est-à-dire des lignes sombres se détachant sur un fond lumineux. Ces lignes sombres occupent exactement la place des lignes brillantes auxquelles elles se substituent. C'est un phénomène que l'on peut observer fréquemment avec l'arc ou l'étincelle électrique. La source de lumière est entourée de vapeurs de la substance même qui émet le spectre, et ces vapeurs absorbent les radiations qu'elles sont capables elles-mêmes d'émettre.

Raies noires du spectre solaire. — Ces conditions sont naturellement réalisées dans certaines étoiles. On observe très aisément le phénomène du renversement des raies spectrales, en examinant, avec un bon spectroscope, la lumière solaire.

Le spectre de la lumière blanche du soleil, considéré d'abord comme continu, à cause du défaut de pureté des pre-

miers spectres, est sillonné de nombreuses raies noires correspondant pour la plupart à certaines raies spectrales d'un très grand nombre de nos éléments chimiques.

La découverte des raies noires du spectre solaire est due à Wollaston en 1802; mais cet auteur se borna à signaler ce fait remarquable. En 1814, Fraunhofer, qui ignorait les observations de Wollaston, retrouva les raies noires du soleil. Il en fit une étude très étendue, puisqu'il en releva environ 700. Il désigna les principales par les raies successives de l'alphabet, de A à H.

On donna depuis aux raies sombres du spectre solaire, le nom de raies de Fraunhofer. La notation alphabétique de Fraunhofer, très commode pour désigner les diverses régions du spectre visible, est encore employée actuellement.

Fraunhofer ignorait la signification réelle des raies sombres du soleil. Technicien, il les considérait seulement comme des repères.

Les raies principales de Fraunhofer sont les suivantes :

Notation de Fraunhofer	Région du spectre		Longueurs d'onde actuellement admises	Elément
A	Extrême rouge		7.594.059	O
B	Rouge		6.867.461	O
C	Rouge		6.563.054	H
D	Jaune	D_1	5.896.154	Na
		D_2	5.890.182	Na
E	Vert	E_1	5.270.448	Fe
		$E_1{}^1$	5.270.533	Ca
		E_2	5.269.722	Fe
F	Bleu		4.861.496	H
G	Indigo	G_1	4.308.071	Fe
		G_2	4.307.904	Ca
H	Extrême violet		3.968.620	Ca

CHAPITRE II

L'ÉMISSION SOUS L'INFLUENCE DE LA CHALEUR. LES FLAMMES

§ 19. — Les sources de lumière

Influences sous lesquelles la matière s'illumine. — Les sources de lumière sont d'une très grande variété. Sous ses trois formes — solide, liquide et gazeuse — la matière peut émettre de la lumière.

Le spectre émis par un corps, diffère fréquemment suivant que ce corps est solide, liquide ou gazeux. Sous un état donné, on obtient des spectres différents, avec la même matière, suivant la manière dont on en provoque l'illumination. Quel que soit le spectre obtenu, il est, à de rares exceptions près, caractéristique de la nature chimique de la source.

C'est aux mouvements vibratoires des particules — molécules, atomes, ions — dont on suppose que la matière est constituée, que l'on attribue l'origine de l'émission. Ces spéculations sur la constitution de la matière ont, de ce chef, une certaine importance, car elles permettent déjà d'établir des relations entre des phénomènes *a priori* très différents les uns des autres.

Les influences, sous lesquelles la matière s'illumine, sont très diverses. La chaleur, l'électricité, les radiations nouvelles et les radiations lumineuses sont les principales.

Mais toute action capable de troubler l'équilibre des édifices moléculaires, peut être une cause de production de lumière. Tels sont le frottement, le choc, la cristallisation et le clivage.

§ 20. — Emission produite par les solides, les liquides et les gaz à haute température.

Emission des solides en fonction de la température. — Les corps sont simultanément sources et récepteurs d'énergie rayonnante. En particulier, ils émettent et reçoivent continuellement de la chaleur. C'est de la différence de ces deux phénomènes que dépend à chaque instant leur état thermique.

Tout corps, dont on élève la température, émet des radiations dans le milieu qui l'environne. Si sa température est trop basse pour qu'il soit incandescent, il n'émet guère que des radiations infra-rouges. Plus le corps est chaud, plus l'intensité de ces radiations est grande et plus le spectre correspondant est étendu.

A ce point de vue, on sait comment se comportent les solides et la plupart des liquides. Mais on sait peu de chose des radiations émises par les gaz chauds. Quelques auteurs nient que la chaleur seule soit suffisante pour provoquer leur incandescence. Mais cela ne paraît être exact que pour les gaz légers dont le pouvoir absorbant est très faible, et tient peut-être à ce que les températures élevées que nous savons réaliser, sont insuffisantes pour atteindre ce résultat.

Au-dessous de 500° les solides émettent un spectre constitué par une bande unique située dans l'infra-rouge. En élevant la température, le maximum d'intensité de cette bande se déplace vers le spectre visible. Un peu au-dessus de 500°, les premières radiations rouges apparaissent. Le corps chaud est lui-même rouge sombre. Il n'est plus exclusivement une source de chaleur ; il devient, en même temps, source de lumière, et présente une couleur qui dépend de la coloration des radiations visibles qu'il émet.

La température étant élevée davantage, la bande spectrale s'allonge de plus en plus. Les radiations rouges prennent un éclat plus vif ; les radiations voisines, de longueur d'onde plus faible, apparaissent successivement. La couleur de la source subit des changements correspondants. Elle vire

d'abord du rouge à l'orangé. Enfin, quand le corps émet la totalité des radiations visibles, sa couleur devient blanche. Le rayonnement d'une telle source est « purement thermique ».

Expériences de Draper et de Becquerel. — Les premières recherches sur l'émission des solides sont dues à Draper (1847). Cet auteur a étudié le spectre émis par un fil de platine, chauffé progressivement par le passage d'un courant électrique d'intensité croissante.

La température du fil était donnée par sa dilatation linéaire.

Les résultats obtenus par Draper sont consignés dans le tableau suivant :

Température	Couleur du fil	Raies de Fraunhofer. Etendue du spectre visible jusqu'à la raie	λ	
525°	Rouge			
590°		E	527	Vert.
600°		F	486	Bleu.
718°		G	431	Indigo.
1.166°	Blanc	H	397	Extrême violet.

A la suite d'expériences comparatives sur différents corps (platine, charbon, magnésie, kaolin), Becquerel conclut que les solides commencent à rougir à la même température et passent, en même temps, par les mêmes degrés d'incandescence. Des recherches récentes ont montré que cette conclusion n'est rigoureuse que dans le cas où les corps incandescents se trouvent à l'intérieur d'une enceinte permettant d'éviter les pertes extérieures par rayonnement.

Corps noir. — Un corps qui absorbe toutes les variations qui viennent le frapper et qui par suite ne les réfléchit ni ne les transmet, est ce que Kirchhoff a appelé un corps absolument noir. Le rayonnement, à l'intérieur d'une enceinte à température constante, est donc identique au rayonnement du corps noir.

A l'intérieur d'une enceinte, tous les corps passent en même temps par les mêmes degrés d'incandescence, parce qu'ils jouissent alors tous des propriétés du corps noir. Le rapport entre le pouvoir émissif et le pouvoir absorbant est une constante indépendante de la nature du corps, pour une température et pour une longueur d'onde déterminées (loi de Kirchhoff).

Quand un corps ne satisfait pas à cette loi, c'est que son rayonnement diffère du rayonnement calorifique proprement dit. Les corps phosphorescents sont dans ce cas. Les corps doués de propriétés photochimiques sont dans un cas analogue : ils transforment en travail moléculaire une partie de l'énergie qu'ils absorbent.

Il résulte de ce qui précède, que les corps qui ne sont pas protégés contre les pertes extérieures de rayonnement, se comportent différemment suivant qu'ils sont opaques ou transparents ou qu'ils présentent des couleurs différentes. Ils émettent d'autant plus de lumière, et leur spectre d'émission est d'autant plus étendu dans la région visible, qu'ils se rapprochent davantage d'un corps noir pour la région visible du spectre, c'est-à-dire d'un corps capable d'absorber et en conséquence d'émettre, conformément à la loi de Kirchhoff, toutes les radiations lumineuses.

Corps colorés. — Ainsi, à une même température, la quantité de lumière et la longueur du spectre émis par les corps blancs, sont inférieures à celles des corps colorés. En général les corps colorés — qui doivent leur coloration à la propriété dont ils jouissent d'absorber certaines radiations — émettent de préférence ces radiations quand on les porte à l'incandescence. Le phénomène se voit nettement quand le spectre d'absorption de ces substance est franchement discontinu. Les oxydes de terres rares sont dans ce cas, et l'on sait, depuis les expériences de Bahr et Bunsen, que l'oxyde d'erbium porté à l'incandescence dans la flamme du chalumeau émet une lumière verte discontinue. Le phosphate d'erbium émet dans les mêmes conditions un spectre composé de huit bandes brillantes : une rouge, quatre vertes et trois bleues. La

plupart des autres terres rares donnent lieu à des phénomènes analogues.

Il est probable que cette propriété n'appartient pas exclusivement aux terres rares. Si on ne peut l'observer avec les autres corps colorés c'est : ou bien que leurs bandes d'absorption sont trop diffuses et trop faibles, ou bien que leur spectre d'absorption tend, à haute température, vers un spectre continu.

Usage des solides incandescents en spectrochimie. Emission des liquides. — On sait peu de chose de l'incandescence des liquides et des corps fondus. Il ne semble pas qu'elle diffère essentiellement de celle des solides, et l'on obtient, comme avec ceux-ci, des spectres continus.

Quelques expériences ont été faites avec le borax et le sel de phosphore fondus et contenant des oxydes colorés en dissolution. On peut examiner ces solutions au spectroscope sous forme de perles maintenues incandescentes dans le dard du chalumeau. Au lieu de perles sphériques, on utilise des perles plates dont les bords adhèrent à un fil de platine recourbé en forme de boucle. Dans ces conditions, les terres rares donnent des spectres discontinus, dont les bandes lumineuses, très estompées coïncident sensiblement avec les bandes sombres d'absorption que l'on peut observer, par transparence et à froid avec les mêmes perles solidifiées.

Les spectres des solides incandescents, généralement continus, ne présentent qu'un intérêt des plus restreints en analyse spectrale, puisqu'à de rares exceptions près ces spectres ne se distinguent pas les uns des autres.

Ils trouvent cependant une application importante dans l'étude de l'absorption, pour laquelle il y a avantage à employer des sources de lumière donnant des spectres continus.

On peut employer, dans ce but, avec avantage, soit le filament de la lampe de Nernst, soit la lumière de Drummond.

Remarque relative à l'incandescence thermique des gaz. — On n'a jamais pu rendre un gaz tel que l'oxygène ou l'azote incandescent par simple échauffement. Il est possible que les

moyens dont nous disposons actuellement ne permettent pas d'obtenir une température suffisamment élevée. Il est également possible, bien que difficilement concevable, que ces gaz ne jouissent pas de la propriété d'émettre de la lumière sous la seule influence de la chaleur. Cela paraît être le cas pour les gaz légers dont le pouvoir absorbant est extrêmement faible. L'émission, par échauffement simple, de ces gaz est, en fait, inappréciable. Mais il n'en n'est pas de même pour les vapeurs métalliques et, d'une manière générale, pour les vapeurs douées d'un grand pouvoir absorbant. Et il semble bien que, dans le cas des vapeurs métalliques, le problème ait été résolu tout récemment par King. Il l'est depuis longtemps, semble-t-il, pour la vapeur d'iode.

Expérience de King. — L'expérience de King est la suivante :

A l'intérieur d'un tube de charbon, on place un fragment de métal. Entre le tube et une tige de charbon on fait jaillir un arc intense. A la faveur de la haute température produite par l'arc, le métal se volatilise. L'incandescence de la vapeur métallique est examinée au spectroscope suivant l'axe du tube.

Dans ces conditions les vapeurs métalliques donnent des spectres de lignes. Il semble bien, étant donné le dispositif, que l'incandescence de la vapeur soit attribuable seulement au phénomène thermique.

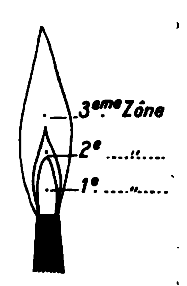
§ 21. — Les flammes

Constitution chimique de la flamme. — Les flammes sont constituées par des mélanges gazeux. Elles sont le siège de réactions chimiques qui y développent une température élevée. On sait le rôle que joue, dans toute flamme, le gaz comburant et le gaz combustible. Dans la plupart des flammes, le gaz comburant est l'oxygène. Le gaz combustible est généralement de l'hydrogène, un hydrocarbure ou un mélange de ces gaz. Mais bien des corps peuvent jouer le rôle de combustibles

dans une flamme ; le soufre et le phosphore, par exemple. De même, le gaz comburant n'est pas toujours nécessairement de l'oxygène, et on peut réaliser des flammes dans lesquelles le chlore ou ses homologues peuvent jouer le rôle de comburant.

Il est d'ailleurs évident que les fonctions de corps comburant et de corps combustible sont réciproques.

Nous choisirons, comme type de flamme, celle du bec de Bunsen qui est due à la combustion du gaz d'éclairage dans l'air. Cette flamme, comme d'ailleurs toutes les flammes hydrocarbonées, présente trois zones qui au point de vue spectroscopique ont été nettement différenciées par M. de Watteville. La première zone, située au bas de la flamme, est le cône bleu. Dans cette région se trouve un excès d'hydrocarbures. C'est la partie réductrice de la flamme, celle dans laquelle on produit les réactions de réduction de l'analyse pyrognostique. Ce cône bleu est immédiatement entouré par une zone plus lumineuse, de couleur verdâtre, qui paraît être le siège de l'explosion continue du mélange gazeux. La position occupée par cette zone est telle, que la vitesse de propagation de l'explosion est égale et de sens contraire à la vitesse des gaz débités par le brûleur.



Quelques auteurs, parmi lesquels MM. Mallard et Le Chatelier, M. Gouy, avaient admis que l'éclat de cette zone tenait à ce qu'elle se trouvait à une température plus élevée que les zones voisines ; mais MM. Haber et Richardt attribuent cet éclat à la nature des réactions dont cette région de la flamme est le siège. Ces opinions ne sont pas nécessairement contradictoires.

Une troisième zone, sensiblement incolore, entoure les précédentes. Dans la partie extrême de cette zone, l'oxygène est en excès. C'est la région oxydante de la flamme. Cette zone est la plus importante au point de vue de l'analyse spectrale. C'est elle que l'on colore si aisément avec les sels alcalins ou alcalino-terreux, et que l'on examine au spectroscope, depuis les

travaux de Kirchhoff et Bunsen, pour chercher les éléments de ces familles.

Expériences de M. de Watteville. Spectres des différentes zones de la flamme. — Si l'on projette, à l'aide d'une lentille à court foyer, une image de la flamme assez petite pour que sa hauteur totale soit inférieure à celle de la fente du spectroscope, on observe, par exemple dans le cas où les gaz de la flamme entraînent des particules des sels de potassium, que le spectre est divisé longitudinalement, d'une façon très nette, en trois bandes parallèles.

Dans la bande correspondant au cône bleu, on trouve toutes les raies du métal parmi les bandes du carbone primitivement observées par Swann. Ces deux spectres superposés ressortent sur un fond continu, dû, soit à l'incandescence de particules salines solides que la température de la flamme, trop basse dans cette région, n'a pu volatiliser, soit à du carbone très divisé dont la formation provient de la combustion incomplète des hydrocarbures.

Dans la bande correspondant à la deuxième zone, le spectre continu a disparu. Le spectre du métal ne s'y trouve plus au complet. Les raies de la plupart des éléments ont pu, ainsi que nous le verrons plus loin, être divisées en séries : séries principales et séries secondaires. Or dans cette zone, les cinq groupes de quatre raies extrêmement voisines, qui appartiennent aux séries secondaires du potassium, font défaut.

Le spectre de la troisième zone ne contient plus que les très fortes raies de la série principale du potassium. Ces raies se détachent sur un fond complètement obscur.

Conductibilité électrique de la flamme.— Pendant longtemps, on a attribué à la chaleur seule la propriété dont jouissent les flammes de donner des spectres métalliques. Cette opinion a cessé d'être universellement admise. Les recherches actuelles sur ce sujet se rattachent à deux courants d'idées. Certains auteurs voient dans l'émission des flammes l'effet de réactions chimiques. Cette manière de voir ne présume rien de la nature intime des phénomènes. Il n'en n'est pas de même de

la seconde qui tend à pénétrer le mécanisme même de l'émission :

Dans les flammes, des centres électrisés, ions positifs et ions négatifs prennent naissance et ont pu être mis en évidence. Ces deux sortes d'ions ont des mobilités très différentes. Les ions positifs de masse supérieure à celle des ions négatifs, se meuvent avec une vitesse beaucoup plus faible. On peut mettre en évidence cette différence de mobilités en plaçant une flamme entre les armatures d'un condensateur plan chargé à un potentiel suffisamment élevé. La flamme s'incline vers l'armature négative, ce qui tient à la plus grande mobilité des ions négatifs.

Le rayonnement des flammes est-il d'origine purement thermique ? — Pour un grand nombre de physiciens, le problème des spectres de flamme consiste à départager ce qui revient, parmi les raies, aux ions de l'un et de l'autre signe. Il ne semble pas que cette question soit très avancée. Peut-être même le problème ne peut-il être posé ainsi. Il est possible que la formation des raies se produise au moment de la séparation ou de la collision des ions de signes contraires. Ces phénomènes ne seraient pas alors sans corrélation avec les réactions chimiques qui se produisent au sein des flammes.

Pringsheim en réduisant du carbonate de soude par l'hydrogène sous pression réduite avait conclu que le spectre de sodium ne se manifeste que pendant la réduction. Récemment Bauer a mis en doute le bien-fondé des conclusions de Pringsheim. Cet auteur a montré d'autre part, par des expériences quantitatives, que la flamme du sodium absorbe la lumière jaune conformément à la loi de Kirchhoff, ce qui paraît conforme à l'opinion que le spectre des flammes serait d'origine purement thermique.

Expériences de Wüllner. — La vapeur d'iode donne un spectre d'absorption très caractéristique. En chauffant cette vapeur on peut lui faire émettre un spectre lumineux correspondant au spectre d'absorption. Cette expérience montre que, sous l'influence de la chaleur, la vapeur d'iode ne se dissocie pas — du moins à la température où cette expérience a

a été réalisée — en molécules plus simples. A une température plus élevée, on sait que l'iode se transforme. La molécule I^2 est violette et la molécule I est incolore.

Spectres d'éléments et spectres de composés. — Sans chercher à déterminer si les ions jouent un rôle dans l'émission des flammes, et abstraction faite de toute hypothèse, il convient d'attribuer aux éléments, les raies qui se trouvent dans les spectres, quelle que soit la nature des sels introduits dans la flamme.

Si tous les sels de sodium donnent dans la flamme la raie D, cette raie doit être attribuée au sodium lui-même. En fait, pour les raies principales de leurs spectres de flamme, les divers sels alcalins donnent tous des spectres attribuables aux éléments de ce groupe et non à leurs composés.

Kirchhoff et Bunsen étaient absolument convaincus que les spectres de flammes sont caractéristiques de l'élément. Ils ont affirmé que l'on obtient le même spectre, quelle que soit la nature de la flamme et quelle que soit la nature de la combinaison dans laquelle l'élément est engagé.

Cette opinion s'est perpétuée, malgré les expériences qui la démentent dans plusieurs cas et qui prouvent que ce qui est à peu près exact pour les métaux alcalins est complètement inexact pour les métaux alcalino-terreux. Ce n'est pas seulement à l'autorité des maîtres de l'Université d'Heidelberg qu'est due la généralisation de cette erreur, une grande part en revient aux idées théoriques qui paraissaient la justifier.

A l'époque où la production des spectres était unanimement attribuée à la chaleur seule, on supposa qu'à la haute température des flammes, les combinaisons salines doivent être nécessairement dissociées en leurs éléments. Ainsi s'expliquait l'identité rigoureuse que l'on admettait pour tous les spectres de flamme produits avec les différents sels d'un même métal ; on en concluait que le métal seul produit les spectres. Cette dernière conclusion est exacte pour les sels alcalins qui sont facilement réduits à l'état métallique par l'hydrogène et les hydrocarbures que renferme la flamme.

Elle n'est qu'approchée pour les sels alcalino-terreux plus difficiles à réduire. On peut, avec ces sels, compenser l'action réductrice de la flamme en y introduisant des acides halogénés ou des halogènes, qui s'opposent par action de masse à l'action des gaz réducteurs.

Les spectres que l'on obtient alors sont différents, suivant que l'on opère avec le chlorure, le bromure ou l'iodure d'un même métal. Il est alors logique d'attribuer ces spectres, non plus au métal lui-même, mais à ses composés.

C'est Mitscherlisch qui, en 1862, mit, le premier, le fait en évidence. Il annonça que, contrairement à l'opinion exprimée par Kirchhoft et Bunsen, les spectres de flamme peuvent présenter des physionomies très différentes quand on opère avec des sels différents d'un même métal.

L'année suivante, Diacon montra que les spectres des flammes devaient être, dans des cas nombreux, considérés comme caractéristiques non des métaux, mais de leurs sels. Plusieurs spectres, décrits par Kirchhoff et Bunsen comme spécifiques du métal, étaient, d'après cet auteur, un mélange du spectre du chlorure et de celui de l'oxyde.

En étudiant systématiquement les chlorures, bromures, iodures et fluorures, Diacon put obtenir, avec le même élément, cinq spectres distincts dont les raies présentaient entre elles, tant par leur couleur que par leur disposition, des différences aussi grandes que celles qui existent entre les spectres des divers métaux.

La thèse de Diacon, diamétralement opposée à celle de Kirchhoff et Bunsen, est trop absolue. Les conclusions de Mitscherlisch, moins outrancières, sont correctes : tout spectre de flamme résulte de la superposition de plusieurs spectres. L'un de ces spectres comprend les raies qui se retrouvent dans tous les spectres des composés divers d'un même métal : c'est celui que l'on doit attribuer à l'élément. son intensité relative dans chaque spectre dépend vraisemblablement du taux de dissociation de la combinaison saline. Les autres spectres qui se superposent au précédent et qui dif-

fèrent avec la nature du sel introduit dans la flamme, sont attribuables aux composés.

Dibbits généralisa ces conclusions en 1864, en étudiant les flammes des différents gaz combustibles.

Toutes les flammes hydrocarbonées donnent dans leur cône bleu, le spectre originairement observé par Swann et qui est caractéristique du carbone ou de l'acétylène. Mais certains gaz comme le cyanogène donnent des spectres particuliers qui ne peuvent, en aucune manière, être attribués aux éléments dont ces gaz sont composés.

Il est d'ailleurs logique de s'attendre à observer des spectres d'éléments dans le cas de corps exothermiques et des spectres de composés dans le cas de corps endothermiques.

Si l'on veut, maintenant, concilier les faits avec les théories ioniques de la physique moderne, il suffit d'admettre que la radiation puise son origine dans la perturbation apportée dans l'édifice moléculaire (spectres de composés) ou atomique (spectres de l'élément) quand il s'en sépare un ou plusieurs électrons. Ces émissions d'électrons se produiraient, soit à la faveur des réactions chimiques, soit à la faveur de la haute température de la flamme, soit à l'ensemble de ces phénomènes. Les spectres seraient ainsi des propriétés d'ions.

D'après cela il pourrait exister dans les flammes des ions dont la masse serait de l'ordre de grandeur de celle des molécules salines.

§ 22. — Technique des spectres de flamme.

Spectres de flamme des métaux et de leurs composés. La flamme de l'alcool. — Les premiers spectroscopistes : Thomas Melvill (1752), Fraunhofer (1814), Herschell (1822), Talbot (1826), Miller (1845), Swann (1855), réalisaient les flammes colorées par la combustion des solutions alcooliques de divers sels.

On doit à ces savants d'avoir préparé la voie dans laquelle

Kirchhoff et Bunsen devaient s'illustrer. Herschell est le premier qui ait considéré les spectres comme caractéristiques des substances introduites dans les flammes. Il étudia à ce point de vue un très grand nombre de sels : les chlorures de strontium, de potassium, de cuivre, l'azotate de cuivre et l'acide borique. Le premier, il préconisa cette méthode d'observation qu'il considérait comme certaine, facile et sensible pour la reconnaissance des corps.

Talbot attribua la raie jaune de l'alcool salé au sodium ; mais, trompé par la sensibilité extrême de cette réaction, il recula devant sa propre hardiesse et exprima lui-même des doutes sur le bien fondé de ses conclusions primitives.

C'est Miller qui trancha définitivement cette question délicate et fondamentale. Cet auteur décrivit les spectres que donnent les flammes des solutions alcooliques des chlorures alcalins et alcalino-terreux. Swann étudia la sensibilité extraordinaire de la réaction spectrale du sodium dans la flamme réaction qui permet de déceler un demi-millionième de milligramme de cet élément.

La flamme du brûleur de Bunsen. — Tel était l'état des connaissances acquises sur les spectres de flamme des métaux, lorsque Kirchhoff et Bunsen, en publiant leurs mémorables recherches, donnèrent à ces spectres une importance qu'on ne leur soupçonnait pas.

Kirchhoff et Bunsen coloraient la flamme du brûleur de Bunsen en y introduisant, à l'aide d'un fil de platine, de petites quantités de différents sels et plus particulièrement des chlorures.

Ce procédé classique présente plusieurs variantes : tantôt, on se borne à tremper le fil de platine dans la solution à essayer ; tantôt, on humecte le fil avec de l'acide chlorhydrique et on y fait adhérer de menus fragments de sels solides, de manière à rendre la coloration de la flamme moins fugitive et les observations plus aisées.

Quel que soit le mode opératoire, il est avant tout nécessaire que le fil de platine soit d'une rigoureuse propreté. Avant toute observation, il faut s'assurer qu'il ne communique

aucune coloration à la flamme. Il en est rarement ainsi, le simple contact des doigts sur le fil suffit pour colorer celle-ci en jaune et faire apparaître la raie du sodium. Souvent, par un séjour prolongé dans la flamme, les sels qui souillent le platine s'y volatilisent complètement et la flamme devient incolore. Si l'on ne peut atteindre ce résultat, il faut faire séjourner le fil pendant quelque temps dans l'acide chlorhydrique bouillant et répéter cette opération jusqu'à ce que le fil ne produise plus dans la flamme aucune coloration.

Les éléments qui peuvent être décelés aisément par cette méthode, sont les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, le thallium, l'indium, le cuivre et le bore, ce dernier à l'état d'acide borique.

Un grand nombre d'autres substances peuvent également donner des spectres par ce procédé : les sels d'or, de platine, de manganèse, de zinc, de plomb, de gallium, de magnésium, etc., sont dans ce cas. Mais ces spectres sont, ou trop faibles ou trop fugitifs, pour que leur observation présente un intérêt réel au point de vue analytique.

Le procédé de Kirchhoff et Bunsen est assurément le plus simple de tous; mais les spectres obtenus sont assez faibles et ne contiennent guère que les raies principales. La flamme du brûleur de Bunsen n'est pas très chaude et le fil de platine ne permet de volatiliser qu'une quantité très restreinte de sel. Le fil absorbe d'ailleurs dans la flamme une certaine quantité de chaleur qu'il dissipe par conductibilité et rayonnement; les sels qui se trouvent sur le fil ne peuvent être portés, dans ces conditions, à une température très haute, et la vaporisation est lente. Pour diminuer les pertes de chaleur, il ne faut pas employer de gros fils; mais on ne peut employer non plus des fils trop fins qui fondraient dans la flamme. Les fils de un à deux dixièmes de millimètre de diamètre sont les plus convenables.

Lorsque l'on repère les raies, il est nécessaire de plonger fréquemment le fil dans la solution, surtout lorsque l'on n'a pas une grande habitude du spectroscope. Il en résulte dans

les observations une certaine gêne que l'on a cherché à éviter à l'aide de différents dispositifs.

Mitscherlih alimentait la flamme au moyen d'une mèche formée d'une trentaine de fils de platine très minces. L'une des extrémités de cette mèche plonge dans la flamme, l'autre plonge dans la solution à examiner. Celle-ci est contenue dans un tube étroit représenté dans la figure ci-contre. Ce tube est recourbé à sa partie inférieure que bouche la mèche dans laquelle la solution pénètre par capillarité. La partie supérieure du tube est fermée.

Si l'on opère avec des dissolutions neutres ou faiblement acides, il se forme, à l'extrémité de la mèche qui pénètre dans la flamme, un champignon de sel. Pour éviter ce grave inconvénient, il faut que la dissolution soit fortement additionnée d'acide chlorhydrique. On peut employer également de l'acétate d'ammoniaque. Les sels sont alors entraînés dans la flamme par les gaz que dégagent ces réactifs.

Ce dispositif n'est avantageux que pour les observations de longue durée. Il en est *a fortiori* de même du procédé de MM. Eder et Valenta dans lequel les sels sont introduits dans la flamme au moyen d'une roue à jante de platine. L'axe de la roue est incliné à 45°. Le point le plus haut de la jante est dans la flamme et le point le plus bas plonge dans la solution. La roue tourne lentement et alimente ainsi constamment la flamme de sel métallique.

La flamme du chalumeau. — Avec la flamme de l'alcool ou celle du brûleur de Bunsen, le spectre du sodium se compose uniquement de la raie D. Avec des spectroscopes peu dispersifs cette raie paraît être simple ; avec des appareils plus dispersifs elle se décompose en deux raies distinctes.

Diacon et Wolff sont les premiers qui aient observé un spectre complexe du sodium présentant, outre la raie D, un grand nombre de raies plus faibles, en employant des flammes plus chaudes, telles que celle de l'hydrogène ou celle du chalumeau.

Hartley a fait une étude très étendue des spectres que donne la flamme du chalumeau oxyhydrique. Dans le cas des substances relativement volatiles, la matière était plongée dans la flamme sous forme de petits cylindres de sels fondus portés sur des lamelles de cyanite.

Mais pour obtenir les spectres des métaux lourds volatils, Hartley employait un dispositif différent :

Chalumeau

Dans un bloc de chaux, était creusée une cheminée en forme de coude, à laquelle était ajustée la buse du chalumeau. Le métal, placé au coude de la cheminée, était porté de cette manière à une température suffisante pour le volatiliser. La flamme était examinée à la sortie de l'appareil.

En général, les spectres de flammes sont des spectres de lignes, et il est très remarquable qu'Hartlèy ait obtenu ainsi des spectres de bandes pour l'or, l'argent, le cuivre, le magnésium, le zinc, le cadmium, l'aluminium, le thallium et l'indium. Mitscherlisch et Diacon avaient déjà observé des spectres de bandes, avec des sels des métaux alcalino-terreux. Ils avaient attribué ces spectres de bandes aux molécules salines, les spectres de lignes étant attribués aux métaux depuis les recherches de Kirchhoff et Bunsen. Les expériences de Hartley montrent que les métaux peuvent donner également des spectres de bandes.

Méthodes d'observation basées sur la pulvérisation des solutions salines. — Pour obtenir de beaux spectres de flammes, à la fois brillants et constants, le meilleur moyen consiste à introduire les solutions salines dans la flamme sous la forme de poussière aussi ténue que possible.

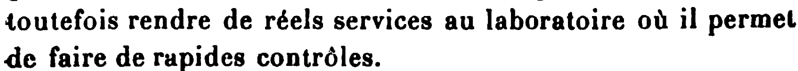
1° *Dispositif de Bunsen.* — Bunsen avait d'abord obtenu de beaux résultats dans cette voie, avec le dispositif suivant :

Un appareil à hydrogène renferme la solution à étudier, additionnée d'un grand excès d'acide chlorhydrique. Une tige de verre pénétrant à frottement dans le bouchon permet

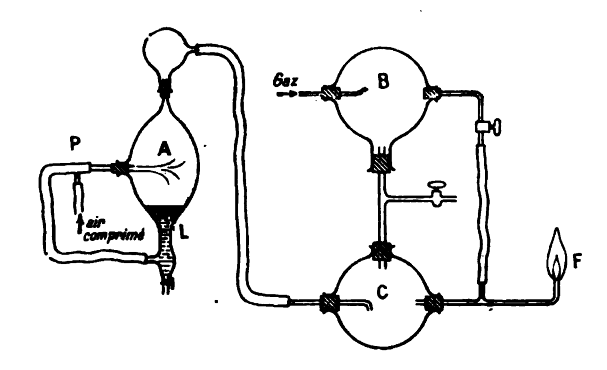
de plonger, dans la dissolution, des lames de zinc en temps opportun. Les bulles d'hydrogène, en crevant à la surface du liquide, projettent de fines gouttelettes qui sont entraînées vers le tube à dégagement par un courant de gaz d'éclairage. Ce tube à dégagement est monté en brûleur de Bunsen. Dans ce but, ce tube, effilé à son extrémité, pénètre dans un tube de plus grand diamètre suivant son axe.

L'abduction de l'air se produit dans le brûleur par l'espace annulaire qui sépare les deux tubes. Ceux-ci sont reliés l'un à l'autre avec un fil de cuivre qui permet un réglage facile du brûleur.

Cet appareil est surtout un appareil de démonstration qui permet de présenter simultanément, à un nombreux auditoire, un grand nombre de flammes colorées. Il peut toutefois rendre de réels services au laboratoire où il permet de faire de rapides contrôles.



2° *Dispositif de M. Gouy.* — L'appareil de M. Gouy permet de pulvériser les dissolutions plus finement que l'appareil de Bunsen. La combustion du gaz est activée par de l'air comprimé et chargé de très fines poussières de solution saline.



L'air comprimé actionne, à cet effet, un pulvérisateur représenté en P dans le schéma ci-contre. La solution est aspirée par le pulvérisateur. Le jet gazeux abandonne dans l'am-

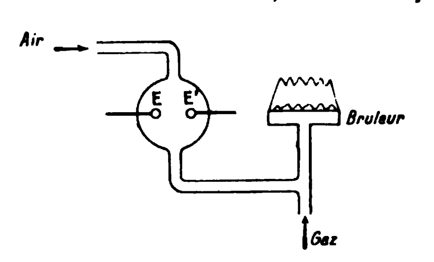
poule A les plus grosses gouttelettes. Les ballons B et C servent à rendre uniforme la pression du gaz et la pression de l'air. Le mélange gazeux brûle en F. Cet appareil est d'un réglage facile et donne des résultats très constants. La flamme est alimentée en solution saline d'une manière très régulière et dans d'excellentes conditions.

Cette méthode permet d'observer les spectres de flammes des métaux, non seulement dans la zone extérieure de la flamme, mais encore dans le cône bleu et dans la zone intermédiaire. On a pu ainsi observer un grand nombre de spectres de flammes jusqu'alors inconnus. M. Gouy a étudié, avec ce dispositif, la région visible et M. de Watteville la région ultraviolette des spectres de flamme.

Méthode de MM. Hemsalech et de Watteville. — Tout récemment MM. Hemsalech et de Watteville ont décrit une méthode absolument générale pour la production des spectres des divers métaux. Cette méthode, à la fois simple et pratique, donne des résultats qu'il sera difficile de surpasser.

Sur le trajet du courant d'air que produit, dans un brûleur à flammes multiples, la combustion complète du gaz, on intercale un ballon, à l'intérieur duquel jaillit une étincelle fortement condensée.

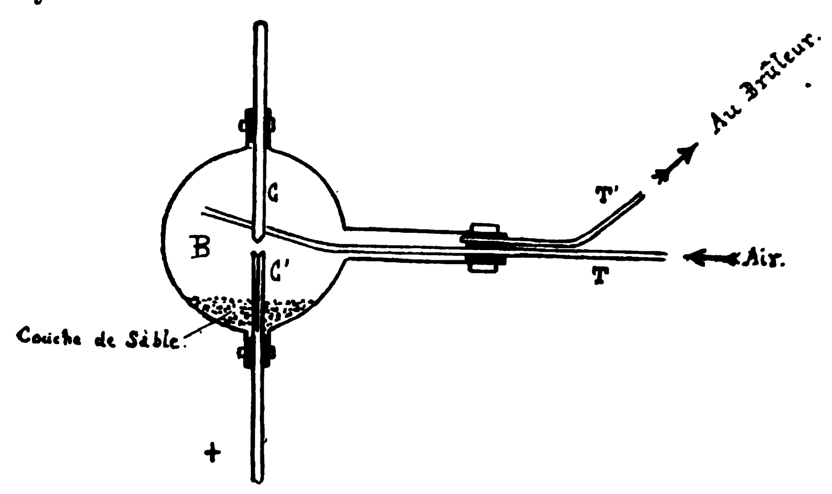
Les électrodes E E′, entre lesquelles jaillit l'étincelle, sont constituées par le métal que l'on se propose d'étudier. Sous l'influence de l'étincelle, le métal se volatise ; les vapeurs sont entraînées par le courant d'air qui les conduit au brûleur. La poussière métallique ainsi produite est d'une ténuité telle que l'on obtient avec la plupart des métaux de fort beaux spectres, même quand la longueur du tube qui rejoint le déflagrateur au brûleur, atteint 30 ou même 50 mètres.



Dans ses recherches sur les spectres de flamme, M. de Watteville a fait constamment usage d'un brûleur à flammes

multiples formant une rampe de flammes identiques qu'il examinait dans le sens de la longueur, de manière à faire pénétrer le plus de lumière possible dans la fente du spectroscope.

A l'étincelle E E', on peut substituer l'arc électrique; au courant d'air, on peut substituer un courant d'oxygène et au courant de gaz d'éclairage, un courant d'hydrogène ou d'acétylène.



Dans ces conditions, les spectres obtenus sont d'une remarquable intensité.

Spectres de flamme des fluorures, chlorures, bromures et iodures. — Nous avons mentionné plus haut que les fluorures, chlorures, bromures et iodures peuvent donner dans la flamme des spectres distincts, pour un même métal. C'est avec les métaux alcalino-terreux que les différences les plus nettes ont été obtenues. Mais le cuivre et le bismuth donnent, par exemple, des résultats analogues. Pour éliminer les spectres attribuables soit aux oxydes, soit aux métaux, il convient de charger la flamme de réactifs qui, par action de masse, maintiennent les métaux à l'état de sels haloïdes.

Les recherches, dans cette voie, sont dues principalement à Mitscherlisch, à Diacon et à M. Lecoq de Boisbaudran.

Le spectre des fluorures s'obtient en introduisant dans la

flamme du chalumeau oxyhydrique, le fluorure à étudier additionné d'un grand excès de fluorure d'ammonium.

Les spectres des autres haloïdes s'obtiennent en chargeant la flamme de chlore, de brome ou d'iode ou des hydracides correspondants. Ce résultat s'obtient en mélangeant ces réactifs avec le gaz combustible : gaz d'éclairage ou hydrogène.

Pour obtenir les spectres des chlorures, il suffit le plus souvent de faire barbotter le gaz dans une solution d'acide chlorhydrique ; pour obtenir le spectre des bromures, on fait barbotter le gaz dans du brome.

Spectres de flamme des métalloïdes. — Les spectres de flamme des métalloïdes ont été étudiés principalement par Salet. Ils sont en général difficilement observables.

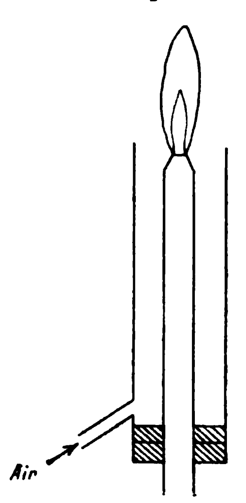
Les gaz de l'air, ainsi que le chlore et le brome ne donnent pas de spectres dans les flammes.

Les flammes iodées présentent à leur périphérie une coloration verdâtre que Salet a attribuée à l'acide iodique. On peut mettre, en effet, la formation de l'acide iodique en évidence, en entourant les flammes d'un petit serpentin de platine, traversé par de l'eau froide. L'eau, provenant de la combustion et qui se condense sur le serpentin, donne, en effet, les réactions de cet acide.

Le soufre donne dans le noyau de la flamme d'hydrogène un spectre de bandes. C'est donc dans la région la plus froide de la flamme et dans sa zone réductrice que l'on peut observer le spectre de ce métalloïde. Comme il en est de même du sélénium, du tellure, du phosphore et du carbone, et que le cône bleu de toutes les flammes hydrocarburées donne le spectre de Swann, on peut en conclure que c'est là une propriété générale des métalloïdes.

Il est d'ailleurs remarquable que les spectres des métaux s'observent le mieux dans les flammes très chaudes, tandis qu'il est généralement avantageux de refroidir les flammes pour observer les spectres des métalloïdes. A cet effet, on écrase la flamme contre une plaque métallique refroidie par un courant d'eau et l'on examine la flamme écrasée, par la tranche.

On se contente fréquemment de refroidir la flamme par un courant d'air à l'aide du dispositif représenté ci-contre. C'est ainsi que la réaction spectrale du phosphore est décélée par les toxicologistes. La substance phosphorée étant introduite dans un appareil à hydrogène, le noyau de la flamme prend une teinte verte, d'autant plus aisément observable que la flamme est mieux refroidie.



On a même pu réaliser, avec le phosphore, un spectre de combustion lente. Dans ce but on fait passer de l'hydrogène pur sur un bâton de phosphore. Le gaz s'échappe par un tube terminé par un ajutage de platine. Sans qu'il soit nécessaire d'enflammer ce gaz, on observe une flamme très pâle que l'on peut écraser avec une feuille de papier sans inconvénient. En examinant la flamme écrasée, par la tranche, on observe un spectre particulier. Ce spectre paraît bien être un spectre de fluorescence.

Le bore, sous forme de fluorure ou d'acide borique communique à la flamme de l'hydrogène une coloration verte très caractéristique. Cette réaction est très sensible. Pour décéler ainsi de très petites quantités d'acide borique, on place la substance dans un tube à essais avec du fluorure de calcium et de l'acide sulfurique. L'appareil est traversé par un courant de gaz d'éclairage que l'on enflamme à l'extrémité d'un tube à dégagement. Dès que l'on chauffe le tube à essais, flamme se colore en vert et donne un spectre caractéristique.

Le fluorure de silicium donne également dans la flamme de l'hydrogène un spectre de bandes particuiier.

La flamme du cyanogène présente, outre les pectre de Swann un spectre caractéristique du cyanogène.

CHAPITRE III

L'ILLUMINATION DES GAZ SOUS PRESSION RÉDUITE LES TUBES DE GEISSLER

§ 23. — La décharge électrique dans les gaz raréfiés

Phénomènes observés dans un tube excité électriquement, à mesure que la pression décroît. — On admettait autrefois que l'étincelle électrique était assimilable à un conducteur très résistant et porté à haute température par le passage du courant électrique. Masson pensait que les lois, suivant lesquelles un courant voltaïque échauffe et rend lumineux un fil métallique, étaient applicables à l'étincelle. L'illumination des gaz sous l'influence de la décharge, était ainsi assimilée à un phénomène d'incandescence thermique, dans lequel l'électricité ne jouait qu'un rôle tout à fait secondaire. Les recherches récentes sur la décharge dans les gaz, ne permettent plus d'accepter cette manière de voir. Certains des phénomènes qui s'y produisent, sont assez bien éclaircis actuellement, et l'on doit en tenir d'autant plus compte qu'ils paraissent rattacher la question capitale de l'illumination des gaz, aux phénomènes de phosphorescence dont l'importance s'accroît chaque jour davantage.

Sous la pression normale, la décharge dans les gaz est extrêmement difficile à analyser; mais si l'on réduit la pression, tout se passe, semble-t-il, comme si l'on examinait l'étincelle sous un fort grossissement. Elle s'élargit, elle remplit peu à peu tout l'espace qui lui est offert ; les phénomènes qui se surposaient, se séparent les uns des autres. Des radiations de toutes sortes apparaissent : rayons cathodiques, rayons de Goldstein, rayons de Röntgen. L'on peut dans une certaine

mesure faire la part de ce qui revient à chacun d'eux dans les phénomènes d'illumination.

Nous allons passer rapidement en revue les phénomènes que l'on peut observer dans un tube cylindrique traversé par la décharge, à mesure que la pression décroît.

Le tube est représenté dans la figure ci-contre.

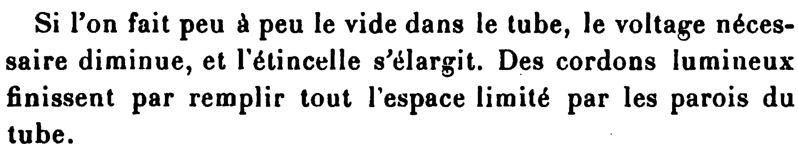
L'une des électrodes *a*, est constituée par un gros fil ; l'autre *c* est terminée par un disque plat. Fil et disque sont en aluminium.

Ces deux électrodes sont en relation avec les pôles d'une bobine d'induction ; *a* est reliée à l'anode et *c* à la cathode.

Si l'on fait fonctionner la bobine, sous pression normale, il faut des voltages très élevés pour obtenir une étincelle entre les électrodes. Cette étincelle est filiforme.



Si l'on fait peu à peu le vide dans le tube, le voltage nécessaire diminue, et l'étincelle s'élargit. Des cordons lumineux finissent par remplir tout l'espace limité par les parois du tube.



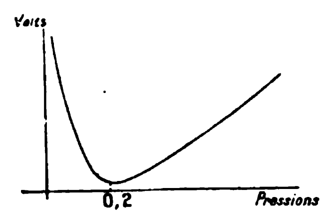
La différence de potentiel entre les électrodes qui, au début de l'expérience, sous pression normale, était par exemple de 30.000 volts, descendra jusque vers 300, lorsque la pression du gaz sera d'environ 2/10 de millimètre de mercure. Le voltage atteint alors un minimum ; il augmente si l'on améliore le vide à partir de ce point ; et, si l'on réalise un vide presque parfait, le courant ne passe plus du tout, quel que soit le voltage dont on dispose.

Si l'on construit un graphique en portant le voltage en ordonnées et les pressions en abcisses, on obtient une courbe du genre de celle qui est représentée dans la figure ci-contre.

D'après cela, les gaz possédent une conductibilité optima, pour une distance fixée des électrodes.

A partir du moment où la lueur du gaz a envahi la totalité de l'espace du tube, ont peut observer les phénomènes suivants :

Lorsque la pression est d'environ un millimètre de mercure, on remarque une lueur générale autour de la cathode : c'est ce que l'on appelle la lueur cathodique.



Entre la lueur cathodique et la colonne lumineuse, on voit apparaître ensuite un espace sombre. Cet espace porte le nom d'espace sombre de Faraday. La colonne lumineuse, comprise entre l'espace de Faraday et l'anode, est désignée tantôt du nom de colonne anodique, tantôt du nom de colonne positive.

En améliorant le vide, la lueur cathodique se précise; l'espace de Faraday augmente et la colonne positive se segmente en stratifications lumineuses qui s'écartent de plus en plus les unes des autres, et qui pâlissent en se rapprochant de l'anode.

Puis, la lueur cathodique s'écarte à son tour de la cathode, quand la pression du gaz atteint 6/100 de millimètre environ. Il se forme ainsi, entre la lueur cathodique et la cathode, un nouvel espace, désigné du nom d'espace sombre de Crookes.

Au delà de la lueur cathodique, l'espace de Faraday s'élargit vers l'anode; les stratifications de la colonne anodique diminuent en nombre et en éclat.

Sous la pression d'environ 1/100 de millimètre, l'espace de Faraday remplit la majeure partie de l'espace compris entre les électrodes. L'espace de Crookes s'élargit également en rejetant la lueur cathodique à plusieurs centimètres de la cathode; les stratifications disparaissent.

En améliorant encore le vide, la lueur cathodique pâlit à son tour et recule sans cesse devant l'espace de Crookes qui finit par envahir tout le tube. On a réalisé alors le vide de Crookes et l'on voit le verre s'illuminer par phosphorescence vis-à-vis de la cathode.

Les radiations du tube de Crookes. — Dans ces dernières années, l'attention des physiciens a été excité au plus haut point par les phénomènes électriques qui se produisent dans le vide. La physique leur doit une large part de ses récents progrès, grâce à la théorie des ions dans les gaz développée par J.-J. Thomson et Townsend en Angleterre et par P. Langevin en France. La conductibilité des gaz est attribuée dans cette théorie, comme dans la théorie moderne des électrolytes, ou déplacement de particules matérielles électrisées ou ions. Les ions positifs sont en général de l'ordre de grandeur des atomes ; les ions négatifs sont beaucoup plus petits et de l'ordre d'un millième d'atome d'hydrogène : ce sont les électrons. Les électrons sont tous semblables, quels que soient les atomes dont ils proviennent. Lorsque, pour une raison quelconque, un atome électriquement neutre perd un électron, le reste de l'atome forme un ion positif. Ion positif et électron possèdent des charges égales et de signes contraires. Ces charges sont les mêmes que celle de l'atome d'hydrogène dans l'électrolyse. Les électrons, de plus faible masse que les ions positifs, ont une mobilité beaucoup plus grande. Nous avons déjà fait allusion à cette différence à propos des flammes.

Cela posé, la décharge dans le vide de Crookes donne lieu à trois genres principaux de radiations.

1° *Rayons cathodiques.* — Ce sont les rayons découverts par Hittorf qui provoquent, vis-à-vis de la cathode, la phosphorescence du verre. Ils se propagent en ligne droite normalement à la cathode, avec une vitesse d'autant plus considérable que la pression du gaz, à l'intérieur de l'ampoule, est plus faible. Un tube, dans lequel la vitesse des rayons cathodiques est considérable, est un tube dur. Dans un tel tube, la vitesse des rayons cathodiques peut atteindre 60.000 kilomètres par seconde.

Les rayons cathodiques sont déviés par le champ magnétique produit par un aimant. La déviation est d'autant plus grande que la vitesse de propagation des rayons est plus faible. Ceux-ci tendent à s'enrouler autour des lignes de force du champ magnétique. Tout se passe donc comme s'ils étaient

constitués par un flux d'électricité. M. Perrin a montré, par des mesures directes, que cette électricité était négative. Les rayons cathodiques sont constitués par des électrons qui sont issus, soit de la cathode, soit de son voisinage immédiat.

Grâce à la vitesse considérable de ces électrons, les rayons cathodiques sont assez pénétrants. Ils peuvent traverser une feuille d'aluminium de deux à trois centièmes de millimètre d'épaisseur. Ils excitent au plus haut degré la phosphorescence de certains solides.

2° *Rayons de Goldstein.* — Ces rayons sont encore appelés quelquefois, rayons canalisés. Ils prennent naissance à une faible distance, en avant de la cathode, et viennent frapper cette dernière. Si la cathode est percée de petits trous, les rayons de Goldstein les traversent et cheminent en arrière de la cathode. C'est pour cette raison qu'on les nomme rayons canalisés.

Ces rayons sont chargés positivement. Ils sont très peu pénétrants, ce qui tient à la mobilité relativement faible des ions positifs dont ils sont constitués. L'aimant les dévie beaucoup moins que les rayons cathodiques.

Comme ceux-ci, ils provoquent, bien qu'à un moindre degré, la phosphorescence de certains solides.

3° *Rayons de Rœntgen.* — Ces rayons, appelés quelquefois encore rayons X, prennent naissance aux points où les rayons cathodiques heurtent des obstacles.

Ils ne sont pas chargés électriquement ; en conséquence, un champ magnétique ne les dévie pas.

On admet que leur propagation résulte d'une perturbation du champ électromagnétique. Ils auraient donc quelque analogie avec les rayons lumineux. Mais, alors que la lumière présente les caractères d'un phénomène périodique, il n'en est pas de même des rayons X. Les perturbations de l'éther due aux rayons X sont tout à fait désordonnées.

Ces radiations ont un pouvoir pénétrant considérable. Ce sont, parmi les différents rayons du tube à vide, les seuls qui traversent les parois de verre de l'ampoule. Ils traversent les corps opaques et ne sont jamais déviés de leur direction pri-

mitive. Ils sont surtout absorbés par les substances dans la composition desquelles entrent des corps de poids atomique élevé.

Ils impressionnent la plaque photographique et provoquent la phosphorescence d'un grand nombre de substances.

Toutes ces radiations jouissent de la propriété d'ioniser les gaz, c'est-à-dire de les rendre conducteurs de l'électricité.

Radiations des corps radio-actifs. — Les corps radio-actifs émanent des radiations du même genre que celles du tube de Crookes.

M. et Mme Curie ont montré que les corps radio-actifs peuvent émettre trois genres de radiations.

1° des rayons α chargés positivement et analogues aux rayons de Goldstein, sauf qu'ils ont une vitesse beaucoup plus grande ;

2° des rayons β chargés négativement et analogues aux rayons cathodiques, mais plus pénétrants ;

3° des rayons γ analogues aux rayons de Rœntgen.

§ 24. — Rôle des radiations dans l'illumination des gaz

Spectres des diverses régions des tubes de Crookes. — Les radiations des corps radio-actifs provoquent l'illumination des gaz qui environnent immédiatement ces corps. On a pu observer ainsi, dans l'air, le spectre bien connu de l'azote.

Il est, d'après cela, certain que les radiations du tube à vide si semblables à celles des corps radio-actifs jouent un grand rôle dans l'illumination des gaz sous pression réduite.

Goldstein et Wullner ont constaté que dans la région où se propagent les rayons canalisés, le spectre du gaz résiduel n'est pas le même que dans les autres régions.

Stark et Hermann (1) ont montré que dans le cas de l'oxygène et de l'azote, le spectre, dans la région où se propagent les rayons de Goldstein, est un spectre de ligne, alors que dans les autres régions le spectre est composé de bandes.

(1) *Phys. Z.*, 1er février 1906.

D'après ces auteurs, le spectre de bandes serait lié à une recombinaison d'ions positifs et d'ions négatifs ; alors que le spectre de lignes proviendrait d'une émission propre à l'ion positif. Il est intéressant de rapprocher ces phénomènes de ceux qui se produisent dans les flammes. Il est légitime de supposer que des effets analogues sont dus à des causes semblables et c'est là ce qui justifie les efforts tentés pour attribuer aux ions de la flamme les différents spectres que l'on peut y observer.

Quel est le rôle joué par l'effet thermique dans l'illumination électrique des gaz ? — Une question du même ordre a été posée à propos des flammes dans le chapitre précédent. La question actuelle s'impose encore davantage. Nous ferons d'abord remarquer que les gaz raréfiés donnent en général plusieurs spectres sous l'influence de la décharge. Or si l'illumination des gaz était produite par une simple élévation de température, on ne devrait observer, dans des conditions thermiques déterminées qu'un seul spectre. Malheureusement l'expression de température perd ici toute signification précise. La température ne peut être définie que dans l'équilibre. Dans un tube de Geissler, il n'y a pas à proprement parler d'équilibre : il y a seulement un état de régime. Les partisans de la théorie thermique de l'illumination des gaz considèrent les spectres de bandes et les spectres de lignes comme des spectres de températures différentes. L'expérience suivante due à Monckoven (1) contredit cette manière de voir et montre que l'azote peut donner, à la fois, son spectre de lignes et son spectre de bandes, dans la partie capillaire d'un tube de Geissler :

Un tube de Geissler à azote, portant quatre électrodes, au lieu de deux, est relié à deux circuits de décharge. L'un de ces circuits renferme une bouteille de Leyde. Dans ces conditions les spectres de l'azote, que l'on observe séparément avec un seul des deux circuits, sont superposés. D'autre part, dans des conditions où le phénomène thermique ne peut

(1) *C. R.*, t. XCV, p. 520, 1882

entrer en ligne de compte, Wiedemann et Schmidt (1) ont montré les premiers que les vapeurs de potassium ou de sodium émettent sous pression réduite et sous l'influence de la lumière, des fluorescences particulières. Parmi les lignes du spectre de fluorescence du sodium on peut observer en particulier la raie D. Ces expériences ont été reprises et développées par Wood. Les recherches de Wood seront mentionnées au chapitre V (Phosphorescence).

Influence de la chaleur sur l'illumination des gaz. — L'illumination des vapeurs, sous l'influence de la lumière, est un phénomène de pure phosphorescence qui ne saurait être assimilé à un phénomène thermique. Il en est probablement de même pour la production du spectre de l'azote sous l'influence du radium.

Il est ainsi établi que l'intervention des hautes températures n'est pas nécessaire pour provoquer l'illumination des gaz lourds ou légers.

D'autre part, Siemens a constaté que les gaz légers ne manifestent aucune incandescence à la température de l'acier fondu. Cela tient peut-être à l'insuffisante sensibilité de nos organes, car les gaz légers ont, ainsi que nous l'avons déjà remarqué, un faible pouvoir émissif. Les expériences de King paraissent, en effet, bien établir, ainsi que nous l'avons vu, qu'aux très hautes températures, les gaz sont capables d'émettre de la lumière comme le font les solides et les liquides.

Mais de tels faits ne prouvent en aucune manière que l'illumination des gaz dans les tubes de Geissler soit assimilable à un phénomène thermique, à moins de donner de la température une définition simplement théorique qui échapperait actuellement au contrôle de nos sens.

Il est, d'autre part, impossible de mesurer la température à l'intérieur d'un tube de Geissler. Ainsi la question que nous cherchons à résoudre pourrait-elle sembler vaine s'il n'y avait un moyen réellement expérimental de l'aborder. Pour cela il

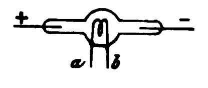
(1) *Wied. Ann*, t. LVI, p. 18, 1895, t. LVII, p. 447, 1896.

suffit d'étudier l'influence exercée sur l'illumination d'un tube de Geissler par les variations de température d'une enceinte à l'intérieur de laquelle on le fait fonctionner. Michelson (1) a fait cette étude. Il a montré que les raies spectrales s'élargissent lorsque l'on chauffe un tube de Geissler vers 300°.

Ainsi un accroissement de température d'environ 300° provoque un effet qui, au point de vue cinétique, est assimilable à un effet Doppler. Or si l'on définit théoriquement la température à l'intérieur d'un tube de Geissler par une agitation moléculaire provoquée électriquement, on arrive à des évaluations fantastiques. Sans insister ici sur la divergence des divers auteurs, je me bornerai à signaler que la température minima admise est d'environ 30.000°. Dans ces conditions une élévation de 300° de la température de l'enceinte extérieure n'aurait qu'une influence tout à fait négligeable et on ne s'expliquerait pas l'élargissement des raies observées par Michelson.

Hittorf (2) a cherché à augmenter la température du gaz à l'intérieur du tube en le faisant traverser par des courants continus de plus en plus intenses. Il a constaté, qu'à partir d'une certaine intensité, les gaz sous pression réduite cessent de s'illuminer. Il en a conclu que l'émission dans les tubes de Geissler est un phénomène de phosphorescence qui disparaît avec l'élévation de la température. Stark (3) a chauffé les gaz à l'intérieur d'un tube de Geissler, non plus en augmentant l'intensité du courant d'excitation mais à l'aide de fils conducteurs traversés par un courant indépendant de celui-ci.

Dans ces conditions, on observe tout autour des fils incandescents une zone obscure au delà de laquelle le gaz du tube est seulement lumineux.



Cette dernière expérience paraît démonstrative. Il reste à expliquer pourquoi les gaz très chauds ne s'illuminent pas. On sait que tout corps incandescent émet des charges néga-

(1) *Astroph. J.*, t. II, p. 251, 1896.
(2) *Wied. Ann.*, t. XIX, p. 73, 1883.
(3) *Ann. der Phys.*, t. I, p. 442, 1900.

tives ; et Stark attribue, en effet, à cette émission d'électrons une influence prépondérante dans le phénomène. Il admet qu'autour du fil les gaz ne s'illuminent pas, parce qu'ils sont déjà ionisés. La thèse de Stark est que l'illumination du gaz est un effet de l'acte d'ionisation.

Peut-on considérer cette discussion comme close ? il paraît seulement problable que l'illumination des gaz dans les tubes de Geissler est un phénomène de phosphorescence plutôt qu'un phénomène d'émission thermique.

Influence de la nature de la décharge sur l'illumination des gaz. — Le spectre, émis par les gaz raréfiés dans les tubes de Geissler, subit des modifications profondes lorsque l'on modifie le caractère de la décharge. Townbridge et Richards (1) ont étudié ces variations quand on passe d'une décharge continue à une décharge oscillante.

En général, de faibles excitations donnent lieu à des spectres de bandes, et les fortes excitations, à des spectres de raies. La vapeur de mercure fait cependant exception à cette règle.

Les spectres de bandes sont généralement cannelés. Dans les spectres bien purs, ces bandes se résolvent en séries de raies très rapprochées et régulièrement distribuées. Les bandes sont le plus souvent estompées, et toutes du même côté. De l'autre côté, la bande commence par une ligne forte que l'on appelle tête de bande.

Ces spectres ont reçu le nom de spectres primaires ; ce sont les spectres de la décharge continue. Lorsque l'on introduit un condensateur dans le circuit, l'excitation est renforcée ; la décharge devient oscillante et l'on obtient des spectres de lignes. Ce sont les spectres secondaires.

Il suffit souvent, pour passer des spectres primaires aux spectres secondaires, d'intercaler une étincelle dans le circuit du tube. On voit alors changer brusquement la coloration de la lumière. Le plus souvent les spectres primaires et secondaires se superposent.

(1) *Philosophical Mag.* (5), t. XLIII, pp. 77, 132 et 349, 1897.

§ 25. — Spectres des tubes de Geissler

Historique. — Dove paraît être le premier qui ait observé le spectre d'un gaz raréfié. Il a décrit en 1859 le spectre de l'air observé dans un tube de Geissler et a montré que les apparences spectrales diffèrent au voisinage des pôles.

En 1864, Plucker décrivit le modèle de tube demeuré classique et étudia les spectres de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, du brome, du chlore, de l'iode, du soufre et du sélénium. Il reprit ensuite cette étude avec Hittorf ; les deux savants montrèrent les premiers qu'un même gaz simple peut donner des spectres différents, suivant les conditions de l'excitation électrique.

Ils n'attribuaient guère que deux spectres au même élément. Cette opinion ne fut pas admise sans difficulté. Elle battait en brèche les idées simples que Kirchhoff et Bunsen avaient émises et que le monde savant d'alors avait adoptées, avec la confiance avec laquelle on accueille les idées simples, surtout quand elles sont exprimées par des savants illustres. Mais lorsqu'il fut bien établi que cette simplicité était illusoire, on versa quelque peu dans l'excès contraire ;

Wullner attribua quatre spectres à l'hydrogène et trois à l'oxygène. Watts en attribua quatre au carbone.

De telles conclusions étaient hasardées. Angstrœm montra sans peine que Wullner n'avait pas suffisamment pris de soins dans ses expériences et qu'il attribuait à l'hydrogène le spectre de ses impuretés. Les expériences très soignées de Salet ont confirmé les conclusions générales de Plucker et Hittorf.

Multiplicité des spectres des gaz. — La question de la multiplicité des spectres de gaz ne paraît pas être définitivement tranchée. L'étude particulière de certains gaz est actuellement très étendue, mais l'étude générale des spectres de gaz est loin d'être achevée. Nous verrons plus loin quelles difficultés on rencontre dans une pareille étude. Le court historique qui précède suffit pour s'en faire une idée.

D'une manière générale, il semble que l'on puisse distinguer dans un gaz, trois spectres principaux : un spectre de lignes et deux spectres de bandes. Des deux spectres de bandes, l'un s'observe au voisinage de la cathode : c'est le spectre négatif : l'autre s'observe dans la colonne positive qui envahit la presque totalité des tubes de Plucker : c'est le spectre positif.

On connaît toutefois pour les gaz monatomiques de l'air deux spectres de lignes mais aucun spectre de bandes.

En pratique, tous ces spectres se superposent plus ou moins, et l'on fait prédominer les uns ou les autres en faisant varier dans le circuit d'excitation, la capacité, la self-induction et la fréquence des oscillations. Ces spectres dépendent également dans une large mesure de la pression du gaz.

Spectres des mélanges gazeux dans les tubes de Geissler. — L'illumination, sous pression réduite, des mélanges gazeux n'est pas une propriété strictement additive. Fréquemment la décharge n'illumine pas tous les gaz coexistant dans un mélange. Souvent même un seul des gaz du mélange manifeste son spectre. Lorsque l'on fait varier la pression du mélange, on observe fréquemment des variations spectrales dues aux renforcements ou aux apparitions des spectres des divers gaz mélangés.

Cette question présente au point de vue analytique une grosse importance, mais elle ne paraît pas avoir été l'objet d'études approfondies et systématiques. On ignore encore tout des lois qui régissent ces phénomènes et l'on ne possède à ce sujet que de rares documents très dispersés dans la littérature.

Il semble que les gaz de poids moléculaire élevé s'illuminent au détriment des gaz de faible poids moléculaire, mais cette règle est loin d'être générale. Le rapport des proportions du mélauge a une influence considérable.

MM. Ramsay et Collie ont étudié à ce point de vue un mélange d'hydrogène et d'hélium renfermant deux fois plus d'hydrogène que d'hélium.

A la pression de 2 mm. de mercure, on voit seulement le spectre de l'hydrogène.

A des pressions plus basses, l'hélium commence à être visible. Son spectre est brillant à $\frac{43}{100}$ de mm.

A $\frac{72}{100}$ de mm. la ligne rouge de l'hélium est aussi brillante que la ligne rouge de l'hydrogène.

A $\frac{12}{100}$ de mm. le spectre de l'hélium l'emporte sur le spectre de l'hydrogène.

D'autre part, un mélange renfermant 10 o/o d'hélium et 90 o/o d'hydrogène donne seulement le spectre de l'hydrogène. Et un mélange de ces gaz, qui ne renferme plus qu'un cent millième d'hydrogène, donne encore le spectre de ce gaz.

Ces exemples montrent combien la sensibilité spectrale varie d'un gaz à l'autre. Elle est fonction de la pression et de la composition du mélange. Ramsay donne relativement aux autres gaz de l'air les renseignements suivants :

1 partie d'argon dans 1.500 d'hélium ne donne plus le spectre de l'argon ;

1 partie d'azote dans 1.200 d'argon ne donne plus le spectre de l'azote.

Mais 1 partie de krypton dans 3.000.000 d'hélium ou dans 1.250.000 d'oxygène donne encore la raie verte du krypton.

Dans un tube à hydrogène, dans lequel se trouve de la vapeur de mercure à une pression de 0 mm. 00002, on observe nettement les raies du mercure (Lewis).

On voit que pour faire l'étude spectroscopique d'un mélange gazeux, il est important de faire varier la pression des gaz et les conditions de la décharge, dans de larges limites.

Il arrive fréquemment que dans un mélange de deux gaz, on observe le spectre de l'un dans la colonne positive et le spectre de l'autre dans la lueur cathodique. On avait même supposé que sous l'influence de la décharge deux gaz pouvaient se séparer. Il est évident que cela n'est pas nécessaire.

Ce champ d'investigations appelle de nouvelles recherches entreprises très méthodiquement.

§ 26. — Technique des tubes de Geissler

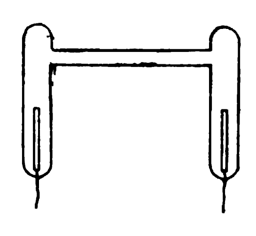
Modèles de tubes.— Les tubes de Plücker généralement employés pour observer l'illumination des gaz sous pression réduite ont la forme représentée dans la figure ci-dessous.

Mais on donne à ces tubes des formes variées qui dépendent des besoins et du but des expériences. Quelle que soit la disposition donnée aux électrodes, tous ces tubes présentent une partie capillaire dans laquelle s'observe le spectre de la colonne positive.

C'est dans cette région que la lueur est la plus lumineuse. Pour les observations, on place généralement la tige capillaire parallèlement à la fente. Mais, avec certains gaz, il se forme des dépôts qui gênent d'abord, puis empêchent toute observation. Monckoven a imaginé, pour tourner cette difficulté, la forme de tube représentée ci-dessous.

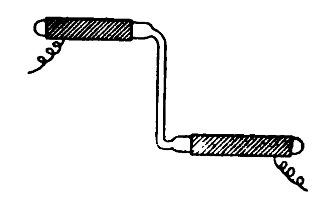
La partie capillaire de ces tubes est examinée suivant l'axe; on dit alors que l'observation se fait *en bout*.

Dans la plupart des tubes les électrodes sont intérieures. Mais il est des gaz avec lesquels l'emploi d'électrodes internes doit être prohibé. C'est le cas pour le chlore ou le brome. On emploie alors des électrodes extérieures. A cet effet les chambres cylindriques sont simplement enveloppées de papier d'étain. La décharge passe au travers du verre.



Il est nécessaire de chauffer les tubes pour pouvoir observer des vapeurs métalliques telles que la vapeur du sodium. Dans ce cas on emploie également des électrodes extérieures, mais les feuilles d'étain sont remplacées par des feuilles de

clinquant. Salet, qui fit les premières recherches sur les spectres des vapeurs métalliques sous pression réduite, avait donné à ses tubes le nom de *tubes à gaine*. Les tubes à gaine de Salet avaient la forme représentée ci-contre.



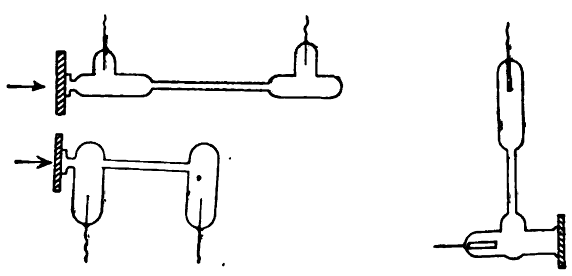
Les gaines sont chauffées avec des becs de Bunsen. Mais, comme avec les vapeurs métalliques, les parois internes du tube capillaire sont rapidement couvertes d'un dépôt qui gêne les observations, il y a avantage à donner aux tubes à gaines la forme préconisée par Monckoven.

Les tubes précédemment décrits ne conviennent que pour l'observation de la région visible du spectre. Dans ces tubes, la lumière traverse, en effet, une paroi de verre qui absorbe une grande quantité de lumière ultra-violette.

Dans le cas où la lueur n'a pas un grand éclat, toute observation dans l'ultra-violet un peu lointain est impossible à cause de l'absorption du verre. On fait alors usage de tubes auxquels est mastiqué une plaque de quartz à faces parallèles et taillée perpendiculairement à l'axe du cristal. L'observation se fait à travers cette plaque parfaitement transparente pour les rayons ultra-violets.

Suivant que l'on veut observer la colonne positive ou la lueur cathodique, on emploie des tubes de formes différentes.

Dans le premier cas, l'observation se fait en bout : la lame de quartz est placée normalement au tube capillaire.



Dans le second cas, la lame de quartz est placée parallèlement au tube capillaire et normalement à la cathode.

Le joint entre le tube et la lame de quartz doit être hermétique. Cette condition est difficile à réaliser aux très basses pressions. Les mastics à base de matière organique doivent être proscrits dans la plupart des cas, parce qu'ils dégagent des gaz qui risquent de fausser les observations. M. Deslandres, qui a fait d'importantes recherches sur les spectres ultra-violets, est parvenu à vaincre cette difficulté en employant un enduit à base de silicate de soude qui ne dégage pas de vapeurs nuisibles. Cet enduit est appliqué d'abord et est ensuite recouvert d'un mastic tel que le mastic Golaz ou la gomme laque.

Actuellement on fabrique des tubes en silice fondue. M. Dufour, à une époque où l'on ne trouvait pas de tels tubes dans le commerce, les faisait lui-même de la manière suivante :

Le quartz est chauffé au rouge, puis plongé brusquement dans l'eau froide, ce qui le brise en petits fragments. Ceux-ci sont collés les uns aux autres par fusion dans la flamme du chalumeau oxyhydrique de manière à former une baguette de silice fondue. En tordant cette baguette, dans la flamme, en forme d'hélice dont on fait se toucher les spires, on forme un tube que l'on parfait en le fondant, point par point, sur toute sa surface.

Avec ces tubes, on peut étudier l'ultra-violet sans dispositif spécial. Les électrodes sont nécessairement extérieures.

Electrodes. — Autrefois, on employait des électrodes de platine, parce que ce métal est le seul que l'on puisse souder au verre de façon étanche.

Le coefficient de dilatation du platine est en effet égal à celui de certains verres spécialement employés pour ce genre de fabrication.

Actuellement, on emploie toujours le platine dans la soudure avec le verre, mais il ne sert plus que de conducteur intermédiaire, et, l'électrode proprement dite est constituée par un gros fil d'aluminium.

L'emploi de l'aluminium, comme électrode à l'intérieur des tubes à gaz raréfiés, présente plusieurs avantages : il est bon

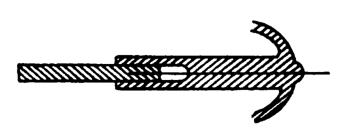
conducteur de l'électricité. Etant léger et peu coûteux, on peut employer une électrode relativement grosse, ce qui diminue les inconvénients, dus à l'échauffement, quand le tube fonctionne. L'aluminium présente sur le platine un autre avantage :

Dans le vide, sous l'influence de la décharge, le platine émet des particules qui, peu à peu, tapissent les parois internes de l'ampoule et les rendent opaques. Ce phénomène ne se produit pas, ou se produit très peu, avec l'aluminium.

On peut donc soumettre les tubes munis d'électrodes d'aluminium à des décharges beaucoup plus intenses que celles que peuvent supporter les tubes munis d'électrodes de platine.

La détérioration des électrodes dépend beaucoup de la nature du gaz. D'après Baly, elle se produit énormément avec les gaz monotamiques de l'air : hélium, néon, argon, krypton, xénon.

Dans ce cas, il est nécessaire de protéger le fil de platine qui porte l'électrode d'aluminium contre les décharges. Dans ce but, ce fil est noyé à l'intérieur d'un tube de verre qui maintient l'électrode d'aluminium à la faveur d'un évasement. La figure ci-contre représente ce dispositif.



Il y a avantage, lorsque les électrodes s'échauffent fortement comme dans le cas des nouveaux gaz de l'air, à ménager en arrière de l'électrode d'aluminium un espace vide notable. On diminue de cette manière les chances de félures.

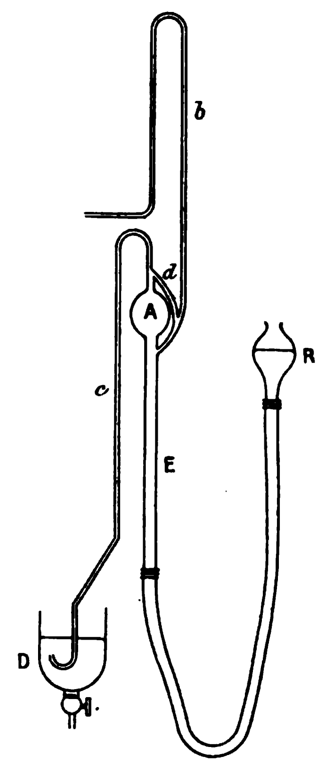
Avant de sceller les électrodes sur un tube, il est nécessaire de nettoyer celui-ci complètement pour éliminer toute trace de poussière organique. Un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique convient pour ce lavage. Après un contact prolongé, le tube est rincé à l'eau distillée. Il est également prudent de flamber les électrodes.

§ 27. — Appareils à faire le vide

Pompe à mercure. — Les tubes sont remplis de gaz, sous pression réduite, par l'intermédiaire d'un dispositif spécial relié à la pompe à mercure.

Le principe de la pompe à mercure est le suivant :

Une ampoule A communique par sa partie inférieure à un réservoir à mercure R au moyen d'un fort tuyau de caoutchouc, et d'un fort tube de verre E d'environ 80 cm. de longueur. Cette ampoule communique, d'autre part, avec le récipient dans lequel on se propose de faire le vide, par l'intermédiaire d'un tube *b* d'environ un mètre de hauteur. A sa partie supérieure, l'ampoule est soudée à un tube *e* qui se rend à une cuve à mercure D.



Un tube *d* relie les tubes *b* et *c*.

Le réservoir R peut être élevé ou abaissé au moyen d'une manivelle qui commande une chaîne de Vaucanson. Ces mouvements font monter ou descendre le mercure dans l'ampoule A Lorsque le mercure y pénètre, il refoule le gaz qui s'y trouvait et le chasse vers l'extrémité par le tube *c*. Le reste de l'appareil est alors isolé de la pompe par le mercure qui monte dans le tube *b*.

Lorsque l'on fait descendre le mercure dans l'ampoule A, le mercure contenu dans la cuve D pénètre dans le tube *c* et empêche ainsi toute communication avec l'extérieur. Mais l'air contenu dans l'appareil pénètre dans l'ampoule A. Le volume de cet air est accru du volume de l'ampoule et sa pression diminue.

L'ensemble des opérations précédentes s'appelle un coup de pompe. A chaque coup de pompe, la pression diminue à l'intérieur de l'appareil ; et celle-ci peut être réduite ainsi autant qu'on le veut : la pompe à mercure n'a pas d'espace nuisible. Lorsque le volume de l'ampoule A est suffisamment grand par rapport au volume du récipient où l'on fait le vide, on atteint assez rapidement, avec la pompe à mercure, de très basses pressions.

A chaque coup de pompe, le mercure s'élève dans le tube *b*, au-dessus du niveau du mercure du réservoir R, à une hauteur correspondant à la différence entre la pression atmosphérique et la pression à l'intérieur du récipient.

La hauteur à laquelle s'élève le mercure dans le tube *c* correspond de même à cette différence de pressions. C'est pour cette raison que les tubes *c* et *b* doivent avoir des hauteurs d'au moins 80 cm.

A chaque coup de pompe, un peu de mercure passe du réservoir R dans la cuve D. Celle-ci s'emplit peu à peu aux dépens du réservoir ; il est donc nécessaire de faire passer de temps en temps le mercure, de la cuve D, dans le réservoir R.

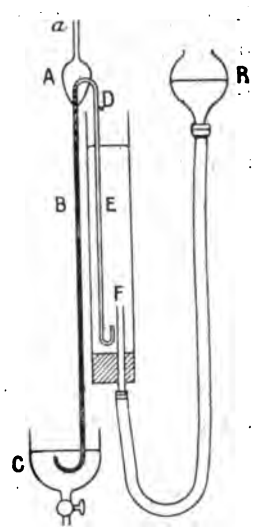
Il existe de nombreux modèles de pompe, mais la plupart ne diffèrent pas essentiellement du modèle très simple qui vient d'être décrit.

Trompe à mercure. — On peut se contenter d'une pompe à mercure pour faire le vide ; toutefois, lorsque l'on se propose d'obtenir de très basses pressions, il faut effectuer un nombre considérable de coups de pompe. Aussi adjoint-on fréquemment à la pompe à mercure une trompe qui parfait le vide sans que l'opérateur soit astreint à une série de manœuvres trop fastidieuses.

Le principe de la trompe à mercure est extrêmement simple :

L'appareil est relié par le tube *a* avec le récipient où l'on se propose d'achever le vide commencé avec la pompe. Ce tube porte un renflement A auquel est soudé l'extrémité d'un tube recourbé D par lequel s'écoule du mercure. Ce mercure

emprisonne dans sa chute, par le tube capillaire B, des bulles de gaz qui sont ainsi expulsées de l'appareil. Tant qu'il s'élimine des bulles gazeuses, la pression diminue à l'intérieur du récipient. Il suffit donc d'assurer l'écoulement du mercure par le tube D. Celui-ci communique avec le récipient R qui se vide peu à peu. Si celui-ci est suffisamment grand, il sera nécessaire de le remplir de nouveau à des intervalles de temps assez espacés ; et l'opérateur ne sera pas astreint à demeurer constamment auprès de son appareil.



La partie E de la trompe est ce que l'on appelle le purgeur. En s'écoulant du réservoir R dans la chute A, il est nécessaire que le mercure n'entraîne pas d'air avec lui. Quelqu'invraisemblable que cela puisse paraître, cet inconvénient serait inévitable si le tube D et le réservoir R étaient directement reliés. Pour éliminer les petites bulles de gaz occlus dans le mercure du réservoir, celui-ci est relié à un tube F qui pénètre dans le tube purgeur E par sa partie inférieure. Les bulles d'air, à leur sortie du tube F, traversent la colonne de mercure du purgeur et viennent crever à la surface. Le tube D plonge dans le purgeur et son extrémité inférieure se trouve au dessous de l'orifice du tube F.

Pour faire le vide plus rapidement, on multiplie le nombre des chutes. A cet effet, on en soude plusieurs sur le tube D.

On a imaginé de nombreux dispositifs de trompes. Ces appareils diffèrent peu par leur principe. Si l'on connaît bien le fonctionnement de l'un d'entre eux, il est aisé de se rendre rapidement compte du fonctionnement des autres. C'est pourquoi nous nous bornons ici à en indiquer le principe.

Il importe de remarquer qu'aussi bien dans la pompe que dans la trompe, on peut recueillir les gaz que l'on extrait du



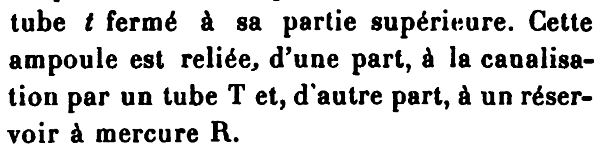
récipient. Dans l'un et l'autre appareil, les tubes *c* de dégagement sont recourbés et plongent dans une cuve à mercure. La disposition de ces tubes est donc celle qui est communément employée dans tous les appareils qui servent à recueillir des gaz.

Mesure de la pression. Jauge de Mac-Leod. — Il est nécessaire de pouvoir mesurer la pression gazeuse à l'intérieur des récipients. Pour mesurer les pressions de l'ordre du centimètre, on observe un petit manomètre à mercure branché sur le tube qui relie le récipient avec la pompe et la trompe.

La différence de hauteur à laquelle se trouvent les niveaux du mercure dans les deux branches du manomètre, mesure la pression.

Pour les très basses pressions, cet appareil manque de sensibilité. On a alors recours à la jauge de Mac-Leod. Cette jauge représentée dans la figure ci-contre, est également branchée sur la canalisation qui mène au récipient.

Sa partie principale est une ampoule *r* surmontée d'un tube *t* fermé à sa partie supérieure. Cette ampoule est reliée, d'une part, à la canalisation par un tube T et, d'autre part, à un réservoir à mercure R.



Lorqu'on élève le réservoir de telle sorte que le niveau du mercure atteigne le trait d'affleurement A, le gaz de l'ampoule occupe un volume V et se trouve à la pression x qu'il s'agit de déterminer. En soulevant davantage le réservoir, le gaz de l'ampoule est comprimé et le mercure s'élève dans le tube T de telle sorte qu'il s'établit une différence de niveau entre le mercure de l'ampoule et le mercure du tube T.

Supposons que le mercure s'élève dans l'ampoule jusqu'à la division *m* de la graduation que porte le tube *t*. Soit *h* la hauteur à laquelle s'élève le mercure dans le tube T au-dessus du trait *m*.

Le gaz refoulé dans le tube t se trouve à la pression $h + x$. Car la pression x du gaz en dehors de la jauge n'a pas sensiblement changé du fait de la variation insignifiante de volume dûe à l'élévation du mercure dans le tube T.

Le tube t est gradué de telle sorte que l'espace compris entre deux traits voisins représente une fraction connue $\frac{1}{n}$ du volume total V de l'ampoule. Le volume du gaz a donc passé de V à $\frac{mV}{n}$.

En appliquant la loi de Mariotte on a :

$$xV = [h + x]\, m \frac{V}{n}$$

$$x = \frac{hm}{n - m}.$$

En général les jauges sont graduées de telle soite que l'on a :

$$n = 1.000$$

et le tube t porte 10 divisions.

Dans ce cas, au dénominateur, on peut négliger m devant n et la formule devient

$$x = \frac{hm}{1.000}.$$

Supposons $\begin{cases} h = 7 \text{ mm.} \\ m = 3. \end{cases}$

$$x = 0,^{\text{mm}}021.$$

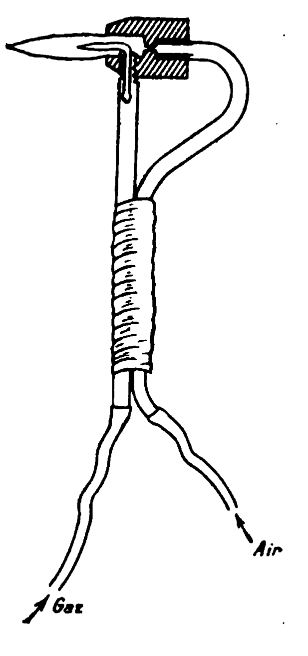
§ 28. — Remplissage des tubes de Geissler

Soudures. — Pour remplir un tube d'un gaz déterminé, on le soude à une pipette spéciale. Cette pipette est elle-même soudée aux appareils à faire le vide.

Toutes les soudures doivent être faites sur place. On y parvient aisément à l'aide d'un petit chalumeau portatif que l'on apprend à manier soi-même après un court apprentissage.



Ce chalumeau est représenté dans la figure ci-contre. Il communique, d'une part, avec une canalisation de gaz, et d'autre part avec une canalisation d'air comprimée. A défaut d'une canalisation d'air comprimée, on peut se servir d'une poire en caoutchouc ou d'une petite soufflerie que l'on actionne avec le pied.



Pour souder un tube sur place, on fixe un tube de caoutchouc mince à l'une de ses extrémités; l'extrémité libre du tube de caoutchouc étant maintenue avec la bouche afin de pouvoir souffler en temps opportun. L'on maintient le tube d'une main, tandis que l'on dirige la flamme du chalumeau à la place voulue, de l'autre main.

Les soudures directes du verre contre le verre doivent être uniquement employées. On ne doit recourir aux mastics que lorsqu'il s'agit de souder au verre des tubes de plomb souples, par exemple, ou dans des cas analogues. Mais il est préférable d'éviter ce genre de soudures quand il s'agit d'expérimenter avec des gaz.

Pipette fixe. — La pipette fixe est reliée à la canalisation des appareils à faire le vide. Cette pipette permet de mettre en communication le tube de Geissler soit avec le vide, soit avec l'air extérieur, soit avec le gaz que l'on se propose d'étudier.

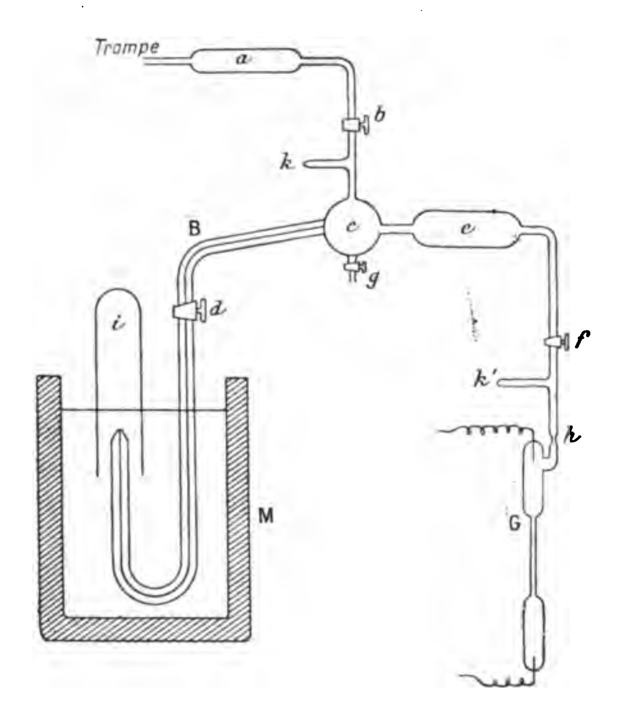
La figure ci-après représente cet appareil tel qu'il a été décrit par Baly.

Un ballon C porte quatre tubulures. La tubulure supérieure communique avec la trompe. Un robinet *b* permet d'interrompre cette communication.

L'une des tubulures latérales communique avec le tube de Geissler G. Un robinet *f* permet d'isoler le tube de Geissler.

L'autre tubulure latérale porte un tube capillaire B recourbé comme l'indique la figure et plongeant dans une cuve à mercure M. L'extrémité de ce tube pénètre dans l'éprouvette, qui renferme le gaz à étudier. Un robinet *d* permet d'interrompre la communication entre l'éprouvette et le reste de l'appareil.

La tubulure inférieure sert à évacuer le mercure qui, dans la manipulation, pénètre nécessairement dans le ballon C. Cette tubure est munie d'un robinet *g*.



Des pointes *k* permettent de faire communiquer soit le ballon, soit le tube de Geissler, avec l'extérieur.

Des renflements tels que *a* et *e* contiennent les réactifs nécessaires pour purifier le gaz à étudier.

Le robinet *d* du tube capillaire étant fermé, on assure la communication du tube de Geissler avec la trompe et l'on fait le vide. Quand la pression est devenue suffisamment basse à l'intérieur du tube, on met les électrodes du tube de Geissler en communication avec les pôles de la bobine d'induction et l'on

fait passer la décharge tout en continuant à faire le vide. On purge, de cette manière, les électrodes des gaz qu'elles retiennent à l'état occlus. Il est également prudent de chauffer le tube avec une flamme molle pour dessécher ses parois et les débarrasser des gaz qui y adhèrent fortement par capillarité.

Les deux gaz dont il est le plus difficile de se débarrasser sont l'hydrogène et l'acide carbonique. Ils prennent naissance par l'action de la décharge sur la vapeur d'eau et sur les substances organiques qui proviennent généralement des vapeurs émises par la graisse des robinets.

Pour se débarrasser de ces gaz, on fait passer dans le tube de fortes décharges et l'on en prolonge l'action jusqu'à ce que la pression se maintienne très basse.

Si le spectre des gaz carbonés persiste, on ferme le robinet *f* et l'on brise la pointe *k'* avec précaution. L'air entre alors dans le tube de Geissler. On scelle de nouveau la pointe au chalumeau, on ouvre le robinet *f* et on fait le vide de nouveau en chauffant bien les parois et faisant passer de nouveau la décharge.

On arrive ainsi à purger le tube complètement. On abaisse alors la pression jusqu'à ce que l'on obtienne un bon vide de Crookes. Au besoin, on pousse le vide jusqu'à ce que la décharge refuse de traverser le tube.

Celui-ci étant alors prêt pour recevoir le gaz à étudier, on ferme le robinet *b*.

L'éprouvette *i* étant enfoncée dans la cuve à mercure de telle sorte que l'extrémité du tube capillaire B plonge dans le gaz, on ouvre le robinet *d* avec ménagement et l'on fait entrer dans la pipette la quantité de gaz suffisante. En soulevant légèrement l'éprouvette, le mercure envahit le capillaire en temps opportun, car il ne faut pas gaspiller de gaz inutilement. On ferme alors le robinet *d*.

Si le gaz n'était pas suffisamment pur, on ne le laisserait pas pénétrer directement dans le tube de Geissler. A cet effet le robinet *f* devrait être fermé avant l'introduction du gaz dans la pipette.

Dans la pipette, le gaz se purifie au contact des réactifs pla-

cés dans les renflements tels que *e*. Lorsque l'on juge que la purification est achevée, on ouvre le robinet *f* et l'on observe le spectre du gaz.

Si le spectre n'est pas pur, on fait de nouveau le vide et l'on recommence la série des opérations, en insistant sur l'action des réactifs, jusqu'à ce que l'on obtienne un bon spectre.

Lorsque ce résultat est atteint, on agit sur la trompe jusqu'à ce que l'on obtienne la pression à laquelle on désire faire les observations ; et, si l'on veut conserver le tube, on le scelle au chalumeau en *h*, place à laquelle un étranglement avait été préalablement ménagé.

Lorsque le tube est détaché, on ferme le robinet *b*, puis l'on ouvre la pointe *k'* avec ménagement. L'air rentre dans la pipette. En ouvrant ensuite le robinet *g* de la tubulure inférieure, on évacue la boule C du mercure qu'elle contient.

Réactifs pour la purification des gaz. — Dans le renflement *a* que porte la canalisation des appareils à faire le vide, on met de l'anhydride phosphorique. Cet anhydride est destiné à absorber la vapeur d'eau. On recommande de purifier l'anhydride du commerce en le calcinant dans un courant d'oxygène. Il n'y a aucun avantage à prendre cette précaution. Lorsqu'on cherche à purifier l'anhydride du commerce, il fond et devient ainsi moins apte à absorber la vapeur d'eau que lorsqu'il se trouve sous forme de neige dont la surface est alors considérable. Il faut seulement s'assurer que le produit commercial que l'on emploie ne renferme pas un trop grand excès de produits phosphoreux. Une solution de ce réactif ne doit pas réduire abondamment les sels d'argent.

Dans les tubulures telles que *e*, on met les divers réactifs nécessaires pour purifier spécialement les gaz que l'on étudie. Le nombre des renflements dépend du nombre des réactifs nécessaires.

Pour absorber l'oxygène on emploie le cuivre. Le cuivre provenant de la réduction de l'oxyde en fils est le plus convenable. Ce réactif n'absorbe l'oxygène qu'au rouge naissant. Il est donc nécessaire de chauffer le tube, ce qui impose quel-

ques précautions. Il faut employer du verre dur pour les renflements qui doivent être chauffés. Le tube doit être entouré de clinquant, solidement assujetti par des fils de cuivre. Il faut chauffer progressivement les tubes et éviter de les ramollir au point où ils s'écraseraient sous l'influence de la pression extérieure.

L'hydrogène est transformé en eau par l'oxyde de cuivre qui brûle également les hydrocarbures. L'oxyde de cuivre en fils est le plus convenable. Comme dans le cas précédent il faut chauffer au voisinage du rouge.

L'acide carbonique est absorbé par la chaux sodée; l'eau par l'anhydride phosphorique à froid.

L'azote est absorbé par le lithium. Il suffit de chauffer ce réactif au-dessous du rouge. Avant d'absorber l'azote, il est nécessaire d'éliminer l'oxygène. Le lithium est aisément fusible ; on ne peut le mettre à même le tube de verre qu'il casserait en fondant. On le place dans une nacelle de nickel. Il faut éviter de trop chauffer pour éviter la volatilisation. En se condensant contre le verre le métal provoquerait la rupture des tubes.

Les vapeurs de mercure sont éléminées soit avec le sélénium, soit de préférence avec des feuilles d'or que l'on chauffe légèrement.

On remarquera qu'aucun de ces réactifs n'a, à froid, de tension de vapeur.

Gaz qui ne peuvent être manipulés sur le mercure. — Certains gaz ne peuvent être manipulés sur le mercure. C'est le cas du chlore et du brome. Il est impossible de remplir des tubes de Geissler avec ces gaz par la méthode qui vient d'être décrite. Dans des cas semblables, on prépare ces gaz sur place. A cet effet on met dans un tube, soudé sur la tubulure qui porte le tube de Geissler, une substance capable de dégager sous l'action de la chaleur le gaz à étudier. Quand le tube est prêt à recevoir le gaz, on ferme le robinet qui assure la communication avec la trompe et l'on chauffe le tube latéral jusqu'à ce que la pression du gaz dégagé soit convenable.

Pour préparer le chlore, on décompose le chlorure d'or.

Cette décomposition se produit vers 250°. Pour le brome, on décompose le bromure d'or qui n'exige pour cela qu'une température de 120°. Dans ces deux cas, on fait usage de tubes à gaines.

Vieillissement des tubes de Geissler. — La pression à l'intérieur des tubes de Geissler ne reste pas longtemps la même. Elle diminue spontanément parce que la petite quantité de gaz qu'ils renferment est absorbée tant par les électrodes que par les parois du verre.

Dans certains cas, cette absorption est telle que la décharge refuse de passer à l'intérieur des tubes ou que ceux-ci fonctionnent comme des tubes de Crookes. Le plus souvent, le passage de la décharge rend rapidement à ces tubes leurs qualités premières, mais il n'en n'est pas toujours ainsi; et il est souvent nécessaire de chauffer les tubes pour leur faciliter le passage de la décharge, ou pour les rendre lumineux.

CHAPITRE IV

L'ARC ET L'ÉTINCELLE

L'arc électrique

§ 29. — **Phénomènes dont l'arc est le siège**

Conducteurs de première et de deuxième classe. — L'arc est une forme particulière de la décharge dans les gaz, caractésée par un grand débit d'électricité. L'intensité du courant est de quelques ampères dans les petits foyers, et peut atteindre plusieurs centaines d'ampères dans les arcs puissants qui sont utilisés dans les fours électriques. La différence de potentiel entre les électrodes dépasse rarement une centaine de volts et varie le plus généralement entre 50 et 80.

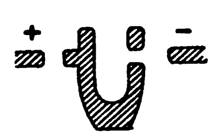
Les arcs peuvent être alimentés, soit par du courant continu, soit par du courant alternatif. Les électrodes peuvent être des conducteurs quelconques. Elles sont généralement soit en charbon, soit en métal. Ces corps, qui conduisent à froid l'électricité, appartiennent à la catégorie des conducteurs de première classe ; ce sont les mieux connus et les plus employés ; mais il existe toute une catégorie de corps sensiblement isolants à froid, qui deviennent à chaud bons conducteurs de l'électricité : ce sont les conducteurs de seconde classe. Les mélanges d'oxydes terreux appartiennent à cette catégorie. La magnésie, la zircone, la thorine, très peu conducteurs de l'électricité, même à chaud, deviennent bons conducteurs vers 600° quand elles sont mélangées avec d'autres oxydes, parmi lesquels les terres rares sont les plus efficaces (Nernst). Ces conducteurs doivent être parfaitement homogènes et compacts. On forme avec les oxydes et

un agglomérant organique convenable une pâte plastique qui est filée à la presse. Les fils sont ensuite séchés et calcinés à trés haute température en feu oxydant.

Lorsque l'arc jaillit entre deux conducteurs de seconde classe, les extrémités des électrodes entrent en fusion, et la flamme de l'arc est d'une remarquable fixité. Ce genre d'arc n'a encore été l'objet d'aucune étude spectroscopique systématique.

Transport de matière produit dans l'arc. — Lorsque l'on fait jaillir l'arc entre deux électrodes de charbon, on obtient une lumière éblouissante, principalement due à l'incandescence des extrémités des deux électrodes. En courant continu, le charbon positif est toujours plus lumineux que le charbon négatif. Il s'use deux fois plus vite lorsque l'arc jaillit à l'air libre. Dans l'air confiné, ou dans un gaz inerte, l'usure des charbons est peu sensible, parce que lescharbons ne peuvent brûler comme ils le font dans l'air. On observe alors qu'il y a transport de carbone du charbon positif au charbon négatif.

On peut mettre en évidence ce transport par l'expérience suivante. Entre les deux électrodes on place un petit creuset de charbon. Ce creuset joue ainsi le rôle d'électrode intermédiaire. Il se produit deux arcs de part et d'autre du creuset. Pour diminuer les inconvénients dus à la combustion du carbone, l'ensemble est entouré de briques de charbon. Lorsque l'expérience a été d'une durée suffisante, on constate que la paroi du creuset, qui jouait le rôle d'anode pour l'un des arcs, est percée d'un trou circulaire, ayant à peu près le diamètre du charbon négatif, tandis que la paroi du creuset qui fonctionnait comme cathode a augmenté d'épaisseur d'une façon très régulière. Il semblerait que la matière du creuset s'est exactement transportée d'une paroi sur l'autre. Le carbone transporté — en réalité du charbon positif au creuset — est formé de graphite extrêmement dur.



La différence de température des deux électrodes paraît

être une conséquence du phénomène connu sous le nom d'effet Edison.

Cet effet Edison, observé pour la première fois dans les lampes à incandescence, est dû à une émission d'électrons. Il a été établi depuis, par J.-J. Thomson et son école, que tout corps porté à haute température est le siège d'un effet Edison. Les extrémités des électrodes de l'arc sont nécessairement dans ce cas. Mais alors que l'électrode négative peut émettre sans difficulté des électrons apportés sans cesse par le courant, il n'en est pas de même de l'autre électrode dont la charge positive s'oppose dans une certaine mesure à l'émission d'ions de signe contraire.

A la cathode, le travail nécessaire à l'émission de corpuscules négatifs se fait avec absorption de chaleur, ce qui limite dans une certaine mesure la température de cette électrode. A l'anode, la température est moins limitée. C'est l'ébullition du carbone qui seule limite la température à cette électrode. Le cratère positif se trouve donc à la température de l'ébullition du carbone. A cette électrode, le nombre des charges positives émises l'emporte sur celui des charges négatives, et la vapeur de carbone sous forme d'ions positifs est projetée vers la cathode. Elle s'y condense dans une atmosphère confinée, tandis qu'elle brûle en majeure partie à l'air libre. Dans l'air, la vapeur de carbone forme, dans la flamme de l'arc, une zone centrale très lumineuse, gainée d'une zone de combustion. Aussi cette dernière zône donne-t-elle le spectre des flammes quand on introduit dans l'arc des sels minéraux.

Spectre de l'arc de charbon. — Le spectre de la flamme de l'arc de charbon est un spectre de bandes.

A ce spectre se superpose le spectre des impuretés contenues dans le charbon. Ces impuretés consistent en fer, calcium, magnésium, aluminium, silicium et plus rarement cuivre. De tous ces corps, c'est le fer qui présente les raies les plus nombreuses.

Les spectres de ces impuretés ont une grande analogie avec

les spectres que ces corps donnent dans les flammes. Le fait est particulièrement frappant pour les raies du fer.

Expériences de M. de Watteville. — M. de Watteville a pu mettre en évidence par une étude de l'arc alimenté par du courant alternatif, que le spectre varie à chaque instant avec la phase du courant. Cet auteur pense qu'à une phase déterminée de la période, le spectre est le même que celui qui serait observé avec du courant continu de même intensité. C'est là une hypothèse (1) qui demanderait une vérification directe. Quoiqu'il en soit, le fait important est que le spectre de l'arc en courant alternatif varie avec la phase.

Le dispositif expérimental de M. de Watteville diffère peu de celui qu'ont employé MM. Fleming et Petavel (2) pour étudier la quantité de lumière émise par l'arc aux diverses phases de la période.

Un disque porté par la machine à courant alternatif est percé de trois trous circulaires, de 3 à 4 mm. de diamètre et placés à des distances différentes de son centre.

Les rayons du disque, correspondant à chacune des ouvertures, font entre eux des angles tels que l'on peut apercevoir l'arc à des phases déterminées de la période. L'un des trous permet de voir l'arc au maximum de la période, un autre au minimum et le troisième à une phase intermédiaire. L'image agrandie de l'arc est projetée sur le disque de manière à couvrir les trois trous, à l'exclusion des charbons incandescents qui donneraient un spectre continu.

Lorsque le disque tourne, les trous passent devant la fente du spectroscope et l'on observe dans l'oculaire trois spectres nettement séparés et dont chacun correspond à une phase différente de l'arc.

On peut observer, dans ces trois spectres, des différences très sensibles. C'est ainsi qu'avec le calcium, la raie 4226, visible dans la flamme du bec Bunsen, reste identique dans les trois spectres, alors que les raies H et K (nota-

(1) Il est probable que les variations spectrales sont dues, au moins en partie, aux chutes de potentiel périodiquement variables.

(2) *Phil. Mag.*, avril 1896.

tion de Fraunhofer), extrêmement fortes au maximum de la période, deviennent très faible au voisinage du minimum.

Les raies 5183, 5172 et 5167 disparaissent entièrement. Il en est de même des bandes du carbone.

Le spectre de Swann demeure identique à lui-même.

Expériences de MM. Fabry et Buisson (1) *sur l'arc jaillissant entre électrodes métalliques.* — Les expériences de MM. Fabry et Buisson se rapportent au spectre de l'arc jaillissant entre électrodes de fer, ou d'autres métaux, en courant continu.

Il existe toujours des différences considérables entre les spectres d'étincelle et les spectres d'arc. Les premiers renferment en général un certain nombre de lignes fortes qui sont absentes ou très affaiblies dans les seconds. Ce sont les raies *renforcées* de Lokyer (Enhanced lines).

MM. Fabry et Buisson ont observé, qu'en réalité, l'arc donne toutes les raies de l'étincelle, mais qu'elles n'apparaissent pour la plupart que dans des régions strictement limitées au voisinage des électrodes.

En courant continu, l'arc jaillissant entre électrodes de fer se présente comme formé de deux flammes partant des deux électrodes. La flamme négative est de beaucoup la plus brillante, surtout pour les radiations de grande longueur d'onde. A travers un verre rouge, elle apparaît presque seule.

Dans l'ultra-violet, les raies de la partie négative sont élargies et un grand nombre d'entre elles sont renversées, tandis que la partie positive ne donne pas de renversement.

Chacune des deux flammes semble avoir pour origine un point brillant situé sur la goutte de fer qui termine chaque électrode. Ces points émettent les raies de l'étincelle, alors que les flammes ne les donnent pas. Celles-ci donnent exclusivement les raies d'arc.

Pour faire cette distinction d'origine, il faut projeter sur la fente une image de l'arc en faisant usage d'appareils astigmatiques.

(1) *C. R.*, 6 avril 1908, p. 751. *Journal de Physique.* Décembre 1910.

Toutefois la distinction entre les raies d'arc et les raies d'étincelle n'est pas absolue : il semble y avoir une infinité d'intermédiaires. Certaines raies communes à l'arc et à l'étincelle, se renforcent sensiblement aux électrodes.

Les particularités que présente l'arc au fer se retrouvent dans l'arc jaillissant entre des tiges de nickel et des tiges de cuivre.

La largeur des raies émises par les points brillants est sensiblement la même que celle des autres raies ; il est donc peu probable, comme le pense Lockyer, que les raies d'étincelle correspondent à une température plus élevée que les autres. Il est plus vraisemblable de les attribuer à la chute de potentiel rapide qui existe au voisinage des électrodes. Là les ions sont, comme dans l'étincelle, animés de vitesses très grandes et leurs collisions plus violentes donnent naissance à l'émission de raies qui n'apparaissent pas avec des vitesses plus faibles. Cependant une température très élevée. accroissant l'agitation thermique, pourrait agir de la même manière.

Rôle de l'oxyde dans l'arc jaillissant entre métaux. — Sous pression réduite, un arc entre métaux n'est stable qu'à la condition, qu'une goutte d'oxyde existe sur l'électrode négative. C'est pourquoi dans une atmosphère réductrice l'arc entre métaux ne présente aucune stabilité, sous pression réduite. Cela tient à ce que la cathode est le siège d'une abondante émission d'électrons, grâce à sa température élevée. Les métaux peu volatils qui émettent peu d'électrons sont impropres à servir de cathode, ce qui n'est pas le cas pour les oxydes et le charbon. Pour les métaux très volatils, la présence de l'oxyde n'est pas nécessaire. C'est le cas du mercure, du zinc et du magnésium qui donnent sous pression réduite des arcs stables. Le métal pris comme cathode se volatilise alors très rapidement (Fabry et Buisson).

Variations des spectres d'arc. — Toute cause qui diminue l'intensité et la longueur des flammes de l'arc tend à produire une prédominance des raies de l'étincelle. C'est ainsi que,

sous l'eau, ces raies sont émises par le magnésium, le zinc et le cadmium (1).

L'arc au fer peut présenter un autre régime que celui qui vient d'être décrit : il en diffère en ce que le point brillant n'existe plus que sur la cathode dont le rôle est fondamental dans tous les phénomènes de l'arc, et qui, alors seule, émet une flamme; le point et la flamme de l'anode ont disparu. En passant du premier régime au second, pour une même longueur de l'arc, la différence de potentiel entre les électrodes subit un accroissement notable. Les deux régimes se distinguent par le rôle de l'anode. Dans le premier, le métal intervient exclusivement; dans le second, le gaz ambiant joue un rôle important. Le premier régime est celui qui se produit le plus aisément. On l'obtient toujours quand l'intensité du courant dépasse deux ou trois ampères. On passe brusquement du premier régime au second en augmentant la résistance du circuit. La partie négative ne subit aucun changement, mais le spectre de l'azote apparaît. Les diverses bandes de ce spectre se montrent de manières diverses. Une très petite tache de l'électrode positive émet le groupe violet. Le groupe de l'extrême ultraviolet s'étend, au contraire sur toute la longueur de l'arc. Ce groupe serait dû à un composé oxygéné de l'azote. On observe également le spectre de la vapeur d'eau et celui du cyanogène sur toute la longueur de l'arc (Fabry et Buisson).

§ 30. — **Technique des spectres d'arc.**

La technique des spectres d'arc est actuellement l'une des plus usitées en spectroscopie.

Le grand éclat de l'arc convient pour l'étude des spectres faite à l'aide d'appareils très dispersifs et qui absorbent beaucoup de lumière.

Cette méthode est également très pratique pour les recherches analytiques, en chimie, parce qu'elle permet d'étudier la

(1) Hartmann et Eberhard, *Astrophysical. Journ.*, t. XVII, 1903, p. 229.

matière sous une forme solide quelconque, ce qui évite les manipulations longues et méticuleuses qu'impose l'emploi de l'étincelle, plus spécialement préconisée jusqu'ici par les chimistes. Le matériel nécessaire est des plus rudimentaires, à la condition de disposer du courant du secteur. L'arc est monté en tension avec une résistance pouvant supporter une trentaine d'ampères.

Les électrodes sont constituées par des charbons pleins de 5 à 7 mm. de diamètre. Les deux charbons sont placés l'un au-dessus de l'autre verticalement; le charbon positif doit être en bas. Dans ce charbon, on a creusé au préalable une petite cavité destinée à recevoir la matière que l'on veut étudier. Entre les charbons et le spectrographe, se trouve une lentille de projection en quartz.

Les extrémités des charbons étant à 4 ou 5 mm. l'une l'autre, on s'assure, au moyen d'une flamme placée en arrière des charbons, que leur image se projette exactement sur la fente du spectrographe. La fente doit être diaphragmée afin qu'il n'y puisse pénétrer que la lumière due à l'arc. On évite ainsi le fond continu dû à l'incandescence des électrodes.

Avant de placer la substance dans la cavité du charbon positif, il y a avantage à faire jaillir l'arc entre les électrodes. On amorce cet arc au moyen d'un charbon auxiliaire que l'on tient à la main et que l'on met temporairement en contact avec les deux autres. Avec cette manière d'amorcer l'arc, on ne risque pas de modifier le réglage. Il y a avantage à employer un courant d'une quinzaine d'ampères. Dans cette opération, les électrodes se purgent par volatilisation de la majeure partie de leurs impuretés. Il est prudent de photographier alors ce spectre, qui est le spectre parasite, et dont il y a lieu de tenir compte pour les observations ultérieures.

Quand les charbons sont suffisamment refroidis, on place la matière à étudier dans la cavité du charbon positif, et l'on fait jaillir l'arc de nouveau. Dès que la matière à étudier se volatilise, la couleur de l'arc change et le son qu'il émet se modifie. On prend alors la photographie du spectre.

Pour appliquer efficacement cette méthode, il faut employer

un spectrographe à équipage de quartz, de manière à pouvoir étudier l'ultraviolet lointain. En effet, le spectre visible et le commencement de l'ultra-violet sont envahis par le spectre du carbone qui gêne les observations. Mais à partir de $\lambda = 3400$ environ jusqu'aux limites les plus lointaines de l'ultra-violet, le spectre parasite se limite à quelques raies du fer, et une douzaine d'autres raies appartenant au calcium, au magnésium, à l'aluminium et au silicium, tous corps de spectre très simple et facile à reconnaître. Les spectres parasites que donnent les méthodes à l'étincelle sont toujours beaucoup plus compliqués.

La quantité de matière nécessaire pour faire un spectre peut être inférieure à un milligramme.

Dans les conditions qui viennent d'être indiquées, tous les métaux donnent des spectres. Seuls quelques métalloïdes : oxygène, soufre, sélénium, chlore, brome, iode, fluor, azote, phosphore, n'en donnent pas. Cette méthode est donc d'une très grande généralité.

Les spectres d'arc sont toujours des spectres de lignes. quelques substances, et en particulier les fluorures alcalino-terreux, donnent des bandes.

Dispositif divers. — Le dispositif précédent ne convient pas pour certaines recherches spéciales. Nous passerons rapidement en revue quelques autres dispositifs qu'il peut être utile de connaître.

Liveing et Dewar font jaillir l'arc dans une sorte de four électrique formé d'un bloc de chaux cubique, percé de quatre trous horizontaux et d'un trou vertical. Deux des trous horizontaux sont dans le prolongement l'un de l'autre et servent au passage des électrodes. Un trou dont l'axe est normal à la direction des électrodes permet d'observer l'arc. Le quatrième trou horizontal et le trou vertical servent à faire circuler dans l'appareil un gaz déterminé.

Crew et Tatwell ont fait jaillir l'arc entre des électrodes métalliques disposées d'une façon spéciale. L'une des électrodes se compose d'un disque rotatif de métal à la périphérie duquel sont fixées des pièces du métal à étudier. L'autre élec-

trode est constituée par une pièce de même métal montée sur une vis de réglage. Le courant alternatif alimente cet arc. Ce dispositif permet d'étudier l'arc jaillissant entre des électrodes relativement fusibles, et permet d'éviter tout spectre parasite.

Dans un but analogue, MM. Perot et Fabry ont fait jaillir l'arc dans le vide entre deux électrodes métalliques. L'une de ces électrodes est fixe, l'autre montée sur un ressort oscillant sous l'action d'un électro-aimant. Ce montage assure entre les deux électrodes des contacts périodiques.

On emploie fréquemment dans toutes sortes de recherches spectroscopiques l'arc au mercure. Les appareils qui servent à l'obtenir pratiquement ont reçu le nom de lampes à mercure. Il en existe actuellement des modèles nombreux. L'arc jaillit dans le vide entre électrodes de mercure. L'amorçage de l'arc s'obtient soit en inclinant la lampe afin d'amener temporairement en contact les deux électrodes liquides, soit au moyen de décharges produites avec une bobine d'induction auxiliaire.

MM. E. Urbain, Feige et Scal font jaillir l'arc sous pression réduite entre une électrode de tungstène et une électrode de mercure. L'amorçage est produit par un rapprochement automatique des électrodes ou une étincelle de self-induction. L'arc est parfaitement stable. L'électrode de tungstène porté ainsi à une température très élevée, émet un spectre continu, très lumineux, auquel se superpose le spectre du mercure.

L'étincelle électrique

§ 31. — **Production de l'étincelle.**

Etincelles condensées et non condensées. — L'étincelle est une forme de la décharge dans les gaz, caractérisée par un faible débit d'électricité sous de grandes différences de potentiel. Chaque fois que l'on rapproche suffisamment des conducteurs à des potentiels très différents, il jaillit entre eux une étincelle.

On produit de fortes étincelles soit à l'aide des machines électrostatiques, soit à l'aide des bobines d'induction. Souvent on met les électrodes en communication avec les armatures d'un condensateur; on produit alors des étincelles plus nourries, plus lumineuses, que l'on désigne du nom d'étincelles condensées. Pour une différence de potentiel donnée, la longueur maxima de l'étincelle, ou distance explosive, est plus faible pour l'étincelle condensée que pour l'étincelle non condensée.

Régime de résonnance. — L'introduction d'un condensateur dans le circuit de la décharge a pour effet de rendre cette décharge oscillante. Le condensateur se décharge en produisant, des armatures aux électrodes, une succession périodique et très rapide de flux et de reflux d'électricité.

D'autre part, les bobines d'induction, plus généralement employées que les machines électrostatiques pour la production des étincelles, produisent du courant alternatif dont la période dépend de l'oscillation du trembleur de la bobine, quand celle-ci est alimentée avec du courant continu; ou de la fréquence du courant inducteur, lorsque celui-ci est du courant alternatif.

Il y a avantage à choisir le condensateur de telle sorte que la période de sa décharge oscillante soit en résonnance avec le courant périodique de la bobine. Cet avantage se manifeste principalement lorsque l'inducteur de la bobine est alimenté par du courant alternatif. La période d'oscillation de la décharge d'un condensateur dépend de sa capacité. Pour obtenir le régime de résonnance, il faut donc modifier la capacité du condensateur. Lorsque cette résonnance est établie, la distance explosive de l'étincelle condensée atteint sa valeur maxima. On peut obtenir le même résultat, pour un condensateur de capacité donnée, en agissant sur le circuit inducteur, par l'intermédiaire d'une bobine de self-induction réglable au moyen d'un noyau de fer (1).

Les considérations précédentes ont une haute importance

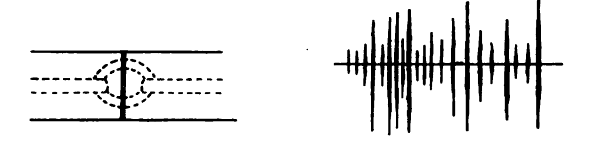
(1) Hemsalech et Tissot, *C. R.*, 1906.

au point de vue des spectres d'étincelles. Nous verrons en effet que ces spectres sont extrêmement variables avec le régime de la décharge. Il y a donc avantage à pouvoir spécifier le régime de la décharge qui permet d'obtenir un spectre déterminé, et à connaître les conditions dans lesquelles des appareils différents peuvent donner des spectres identiques.

§ 32. — Constitution de l'étincelle électrique.

Raies courtes et raies longues. — Les phénomènes qui se produisent au sein de l'étincelle sont très complexes. L'étincelle condensée montre l'existence de zones différentes : une partie centrale très brillante (trait lumineux) est entourée d'une auréole.

Si l'on projette sur la fente d'un spectroscope, l'image d'une étincelle jaillissant dans un plan horizontal normal à la fente, comme l'indique la figure, on observe, dans le spectre, des raies très longues correspondant à l'auréole et des raies courtes correspondant à la zone centrale.



Lockyer qui découvrit le fait en 1869 et enrichit du même coup l'analyse spectrale d'une technique qui est un progrès considérable sur les anciennes méthodes d'observation (il est le premier qui ait projeté l'image de la source sur la fente du spectroscope), supposa que l'émission de ces différentes raies était intimement liée à la température des diverses régions de la source. Il considéra les raies courtes comme des raies de température plus élevée que celle des raies longues. En réalité, on ne sait pas du tout si la zone intérieure de l'étincelle est plus chaude que l'auréole ; mais cela ayant paru probable, Lockyer n'hésita pas à classer les raies par ordre de température, et quelques auteurs ont conservé les dénomina-

tions de raies de hautes et de basses températures, malgré le caractère hypothétique de cette classification.

Lockyer avait signalé que la plupart des raies courtes ne figurent pas dans le spectre de l'arc, ou n'y apparaissent que très faiblement. On sait aujourd'hui qu'elles existent toutes dans l'arc, mais qu'elles sont limitées au voisinage des électrodes. Ces raies correspondent à de grandes chutes de potentiel ou à de grandes vitesses des particules qui les émettent, ce qui peut n'avoir avec la température qu'un rapport assez lointain. Comme ces raies se renforcent dans l'étincelle, on les désigne parfois avec Lockyer du nom de raies *renforcées*.

Ces raies renforcées, toujours en petit nombre par rapport au nombre total des raies d'un même élément, devaient caractériser, d'après Lockyer, un état particulier des métaux plus simple que celui où ils se trouvent dans les vapeurs métalliques qui forment l'auréole. Lockyer supposait que ces métaux se dissociaient dans les sources de lumière, d'autant plus qu'ils étaient à une température plus haute. Ces raies renforcées ou raies de température étaient celles des « protométaux ». Les protométaux se condensaient en atomes plus denses à mesure que leur température s'abaissait pour devenir, à très basse température, les métaux que nous connaissons.

Dans les astres, un même élément donne tantôt un spectre composé uniquement de raies renforcées de l'étincelle, tantôt un spectre plus complexe dans lequel figurent les raies nombreuses de l'arc. On en a conclu que les premiers astres sont plus chauds que les seconds. Cette théorie thermique de l'évolution des astres et des éléments chimiques qu'ils renferment a été longuement et même élégamment développée par son auteur. Autour d'elle, de nombreux faits d'ordre astronomique sont venus se grouper. Les astrophysiciens l'ont en général bien accueillie. Mais un certain revirement de l'opinion se manifeste actuellement. Je ne puis évidemment discuter ici cette question, malgré tout l'intérêt qu'elle présente. Je me bornerai à signaler que les phénomènes de la radioactivité montrent que l'évolution des éléments chimiques n'a rien de commun avec des phénomènes de dissociation qui

puiseraient leur origine dans de hautes températures. D'autre part, la tendance actuelle est d'attribuer l'illumination des gaz dans l'étincelle, plutôt à un effet dû aux radiations nouvelles, qu'à un simple effet thermique. Nous avons vu, en effet, que la décharge dans un tube à vide pouvait être considérée comme une étincelle vue sous un fort grossissement.

L'analogie des phénomènes qui se manifestent dans un tube de Crookes, avec les phénomènes dont les corps radioactifs sont le siège, laisse d'ailleurs supposer que l'étincelle est le siège d'une sorte de radioactivité. Il est probable que la radioactivité joue dans l'évolution des astres et des éléments qu'ils renferment un grand rôle. Lockyer est un précurseur; sa théorie contient le germe d'une théorie probablement plus générale et plus scientifique dans laquelle le rôle capital attribué jusqu'ici à la température ne sera peut-être que secondaire.

Il n'est pas moins vrai que c'est à l'étude des radiations que l'on doit la conception moderne de l'évolution des éléments chimiques qui dégage la chimie de l'actualisme étroit dans laquelle elle menaçait de s'attarder.

Expériences de MM. Schuster et Hemsalech (1). — Lockyer déplorait de ne pouvoir isoler les unes des autres les différentes zones de l'étincelle et de ne pouvoir obtenir que les spectres superposés de ces zones. Schuster et Hemsalech ont fait un pas immense dans cette voie, et Hemsalech est parvenu à réaliser le rêve de Lockyer.

Ces savants ont étudié, en premier lieu, l'étincelle produite par une batterie de condensateurs. Cette batterie se composait de six bouteilles de Leyde de 0,033 microfarads de capacité. Ces condensateurs étaient chargés à l'aide d'une machine de Wimshurst à douze plateaux.

. Tantôt l'étincelle elle-même, tantôt son spectre, étaient projetés sur une pellicule photographique qui se déplaçait normalement à la direction de l'étincelle avec une vitesse considérable. Cette circonstance permettait d'étudier ensuite,

(1) *S. de phys.*, février 1902.

à loisir, sur les épreuves, la succession des phénomènes qui se produisent pendant le temps très court où une seule étincelle jaillit.

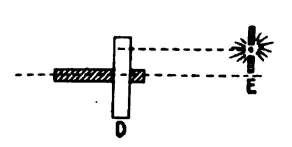
Pour obtenir ce résultat, deux disques d'acier de diamètres différents étaient montés sur l'axe d'un moteur électrique. Une pellicule photographique circulaire était solidement fixée entre les deux disques, de telle sorte qu'une partie annulaire de la pellicule dépassait le plus petit d'entre eux. L'ensemble était enfermé dans une boîte circulaire dont le couvercle, percé d'une ouverture, permettait de recevoir, sur la pellicule, l'image lumineuse à étudier.

La vitesse linéaire de la pellicule, à la place où elle était impressionnée, était de 100 mètres par seconde.

Entre l'étincelle et le disque on pouvait interposer :

1° Soit une lentille de projection qui donnait sur la pellicule, supposée immobile, une simple image de l'étincelle.

2° Soit, outre la lentille de projection, un collimateur muni d'une fente sur laquelle était reçue l'image de l'étincelle, et qui donnait, sur la pellicule supposée immobile, une image rectiligne et limitée de l'étincelle ;



3° Soit, outre la lentille de projection, un spectroscope dont la lunette était remplacée par une lentille, qui projetait ainsi un spectre complet de l'étincelle sur la pellicule.

Nous allons passer en revue les résultats obtenus avec ces trois dispositifs.

Premier dispositif. — L'image du trait lumineux de l'étincelle est la même, que la pellicule tourne ou qu'elle soit immobile. La vitesse du trait lumineux est donc extrêmement rapide et ce phénomène ne dure qu'un instant très court.

L'auréole se comporte d'une manière toute différente. Lorsque la pellicule tourne, l'image de l'auréole est considérablement allongée, surtout vers le milieu de l'étincelle. L'auréole persiste donc pendant un temps relativement grand.

Auréole — Trait lumineux

Deuxième dispositif. — L'interposition du collimateur entre le disque et l'étincelle permet d'observer sur la pellicule : 1° une première image de la fente fine et droite qui correspond au trait lumineux ;

2° Une série périodique de lignes courbes qui démontrent le caractère oscillatoire de la décharge du condensateur. Cette expérience montre que les oscillations, peu nombreuses dans ces conditions de la décharge, se produisent dans l'auréole. Indépendamment de cet ensemble d'images déformées de la fente, l'espace qui sépare les oscillations est impressionné, ce qui montre que l'auréole, rendue lumineuse par les oscillations successives de la décharge, conserve, dans l'intervalle, une luminosité persistante. En d'autres termes, chaque oscillation provoque la fluorescence de l'auréole et, entre chaque oscillation, la vapeur métallique qui forme l'auréole demeure phosphorescente.

Quant à la déformation des images de la fente dues à l'auréole, elle résulte de la composition des vitesses du disque et des oscillations.

Troisième dispositif. — L'interposition d'un spectroscope entre le disque et l'étincelle permet d'analyser les radiations dont se composent le trait lumineux et l'auréole. Les raies du trait lumineux sont droites, celles de l'auréole sont courbes. Pour pouvoir mesurer les longueurs d'onde de ces raies, on photographie le spectre de la décharge quand la pellicule est immobile.

On fait ensuite tourner le disque, et, quand il a atteint sa vitesse de régime, on fait jaillir plusieurs étincelles dont les spectres se distribuent au hasard sur la pellicule. On laisse de côté les spectres qui se superposent partiellement, et on fait les mesures sur les meilleures images.

Le spectre de raies rectilignes du trait lumineux, qui forme la première phase de la décharge, est le spectre de lignes de l'air.

Le spectre de lignes incurvées, dû à l'auréole, est celui de la vapeur métallique.

Les raies de l'air restées droites ne présentent qu'un élargissement insignifiant. Cet élargissement correspond à une durée de luminosité extrêmement faible. Pour le doublet vert de l'azote, on a calculé, d'après cet élargissement, que la durée de luminosité était 4×10^{-7} de seconde seulement (4 dix-millionnièmes de seconde).

Les raies métalliques sont au contraire très élargies et très diffuses. Cette dernière particularité s'explique aisément par la persistance de l'illumination de l'auréole, constatée dans l'expérience faite avec le deuxième dispositif.

Mais l'examen de ces spectres a permis d'observer un fait nouveau et tout à fait inattendu : les différentes raies métalliques ne sont pas toutes incurvées de la même manière.

L'inclinaison des raies dépend en effet de deux vitesses :

1° Vitesse du disque comptée linéairement. Cette vitesse est perpendiculaire à la direction de l'étincelle ;

2° Vitesse de propagation de la cause qui produit la raie dans l'étincelle. Cette vitesse est perpendiculaire à la précédente.

Il résulte de là que la propagation n'a pas la même vitesse pour toutes les raies d'un même élément. Les différentes raies correspondraient donc à des mobilités différentes des diverses particules arrachées des électrodes.

C'est là un résultat d'une haute importance qui permet d'expliquer pourquoi le même corps donne des spectres différents dans les différentes sources.

Les vitesses de propagation dépendent à la fois des distances explosives et de la capacité des condensateurs, ainsi que le montre le tableau suivant :

Raies du zinc

λ	Distances explosives en centimètres	Vitesses moyennes en mètres par seconde — Nombre de bouteilles de Leyde 2	4	6
4.925	0,51	814	556	416
	1,03	400	499	415
	1,54	723	1.061	435

4.811	0,51	1.014	668	529
	1,03	501	548	545
	1,54	1.210	1.526	492

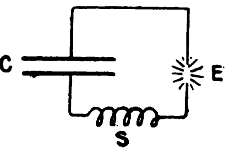
Ces vitesses varient peu pour une distance explosive de 1 cm. et elles deviennent sensiblement indépendantes de la distance explosive pour de grandes valeurs de la capacité.

Les différents métaux diffèrent beaucoup les uns des autres par les vitesses moyennes de leurs différents groupes de raies. D'ailleurs, un même métal possède en général plusieurs groupes de raies dont les vitesses, parfois très différentes, peuvent varier du simple au double. C'est ce que le tableau suivant fera ressortir.

	Vitesses moyennes des différents groupes de raies
Aluminium	1.890
Zinc	415 545
Cadmium.	435 559
Bismuth	1.420 533 394
Mercure (dans l'amalgame de cadmium) .	988 590
Mercure (dans l'amalgame de zinc) . . .	481 383

Influence de la self-induction. — MM. Schuster et Hemsalech ont étudié ensuite l'influence qu'exerce sur l'étincelle l'introduction d'une bobine de self-induction dans le circuit de la décharge.

Dans le schéma ci-contre du dispositif expérimental, C représente les condensateurs, E l'étincelle, S la bobine de self-induction.



Si la bobine de self-induction ne renferme ni noyau, ni tube métallique, on remarque qu'avec l'augmentation de la

self-induction, le trait lumineux devient de plus en plus faible et les oscillations plus nombreuses et plus prononcées.

Les auteurs ont donné, à cette dernière étincelle, le nom d'étincelle oscillante, pour la distinguer de l'étincelle fournie par la décharge du condensateur (sans self-induction) qu'ils ont appelé étincelle de capacité. Il y a lieu de remarquer que l'étincelle de capacité est elle-même oscillante. Pour que les caractères propres à l'étincelle de capacité disparaissent complètement, il est nécessaire de franchir une sorte de point critique correspondant à une valeur minima de la self-induction du circuit de l'étincelle.

Lorsque le circuit n'a pas de self-induction, la forme de l'auréole est très irrégulière. Mais si l'on intercale dans le circuit de l'étincelle une bobine réglable de self-induction, l'auréole tend vers un ellipsoïde.

La self-induction modifie beaucoup l'éclat de l'étincelle. D'une manière générale, cet éclat diminue d'abord, pour augmenter ensuite quand la self-induction est constamment croissante. Mais à cet égard les différents métaux se comportent très différemment. L'accroissement d'éclat qui suit le minimum est très sensible pour les métaux du groupe du fer : fer, nickel, cobalt et manganèse. Cet accroissement est peu sensible pour le zinc, le cuivre, le cadmium, le plomb, l'aluminium et le magnésium.

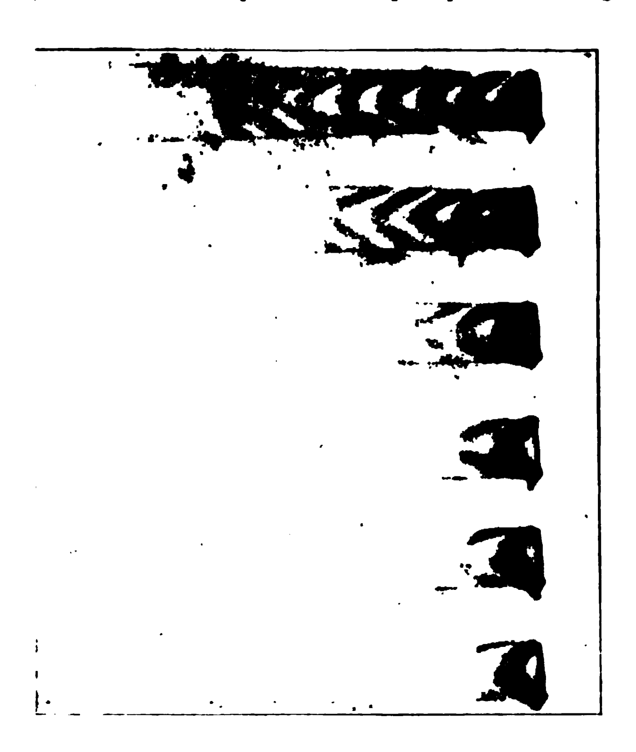
Ces variations globales d'éclat sont accompagnées de variations dans l'intensité relative des différentes raies d'un même spectre.

Certaines raies s'affaiblissent ou se renforcent plus rapidement que d'autres, au point de modifier du tout au tout la physionomie du spectre.

Ces phénomènes, étudiés d'abord par Hemsalech (Thèse, Paris, 1901), puis par Neculcea (Thèse, Paris, 1907), pour un grand nombre de métaux ont une importance considérable. Ils montrent à quel point les spectres d'étincelle d'un même métal peuvent différer entre eux suivant les conditions de la décharge.

Si, dans la bobine de self-induction, on introduit un noyau

de fer, les oscillations sont détruites (1). Plus le fer présente d'hystérésis, plus la fréquence des oscillations est diminuée (2). Tout autre noyau métallique que le fer augmente la



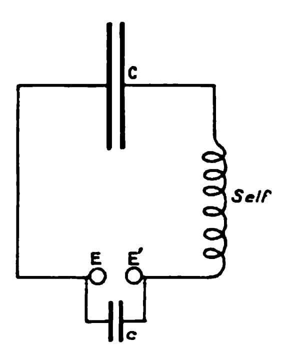
fréquence des oscillations, mais le nombre des oscillations dans chaque décharge est diminué. Cet effet est dû aux courants de Foucault. Ceux-ci se produisent d'ailleurs seulement à la surface du noyau, car on obtient le même résultat en en substituant au noyau plein un tube métallique.

§ 33. — Conséquences des recherches sur la constitution de l'étincelle. Elimination du spectre parasite de l'air.

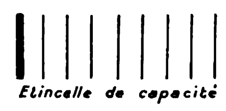
La décharge initiale de l'étincelle est due à la présence d'ions préexistants dans l'air. L'un des effets de la self-induc-

(1) Hemsalech, *J. de phys.* (3), t. IX, p. 437, 1900.
(2) *Idem, C. R.*, mai 1905.

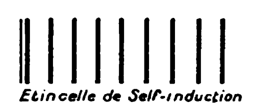
tion est d'affaiblir la décharge initiale et par conséquent de diminuer l'éclat du spectre de l'air. L'éclat de la décharge initiale dépend d'ailleurs uniquement de la capacité des électrodes et est tout à fait indépendant de la capacité du condensateur (1).



Les remarques précédentes ont, pour l'analyse spectrale, une grosse importance. Il y a en effet intérêt à éliminer des spectres d'étincelle le spectre parasite de l'air. Si l'on intercale dans le circuit d'étincelle une self-induction convenable, ce spectre parasite sera partiellement éliminé. On peut l'éliminer complètement en rapprochant suffisamment les électrodes, pour qu'après chaque série de décharge, l'espace interpolaire reste chargé de vapeurs métalliques. A chaque nouvelle série de décharges, la première décharge se frayera un chemin, non plus à travers l'air, mais à travers ces vapeurs.


Etincelle de capacité

Si les électrodes étaient trop éloignées pour que cette condition soit satisfaite, une partie de la décharge traverserait nécessairement l'air; mais le spectre d'air que l'on observerait n'est plus le spectre de ligne des décharges ordinaires, mais le spectre de bandes négatif de l'azote (2).


Etincelle de Self-induction

Analogie des spectres d'étincelle de self-induction et des spectres de flamme. — Lorsqu'on fait jaillir l'étincelle entre métaux de la famille du fer, les raies varient d'intensité relative avec la self-induction du circuit.

Ces raies peuvent être approximativement classées en trois catégories :

1° Raies qui disparaissent rapidement avec la self-induc-

(1) *Idem*, *C. R.*, février 1907.
(2) Hemsalech, *C. R.*, décembre 1905.

tion : ce sont les raies « courtes » de Lockyer. Ces raies sont dues à la décharge initiale dans la vapeur métallique. Ce sont des raies de très grande vitesse.

2° Raies dont l'intensité diminue lentement : ce sont des raies qui, dans l'étincelle ordinaire, sont longues et très brillantes, et qui dans l'arc sont en général diffuses et aisément renversables. D'après les expériences de Fabry et Buisson sur l'arc du fer, ce sont celles qui apparaissent principalement dans la flamme négative de l'arc.

3° Raies qui atteignent un maximum d'éclat avec l'augmentation de la self-induction. Ce sont les raies qui, très vives et très nettes dans l'arc, ont, par rapport aux autres raies de l'étincelle ordinaire, un éclat moindre. Parmi ces raies dont la self-induction augmente l'éclat, se trouve un certain nombre de lignes que la luminosité persistante de l'auréole, après chaque oscillation, donne avec un éclat moindre.

Ce sont donc les raies improprement appelées par Lockyer « raies de haute température » qui tendent à disparaître avec la self-induction, et ce sont les raies de « basse température » qui sont exaltées.

Si l'on admettait la manière de voir de Lockyer, on conclurait des expériences d'Hemsalech que l'effet de la self-induction est d'abaisser la température de la vapeur métallique dans l'étincelle. Or, Hemsalech conclut, au contraire, que la température de la vapeur métallique est augmentée. D'après cet auteur, les raies excitées par la self-induction, raies dues aux oscillations rapides dans la vapeur métallique seraient des raies de haute température. Il y a là un désaccord flagrant avec l'ancienne classification des raies par ordre de température.

Il semble donc préférable de renoncer à ces classifications d'ordre thermique. Il paraît plus rationnel d'attribuer les raies courtes de Lockyer soit à la diminution rapide du potentiel au voisinage des électrodes, soit, ce qui revient probablement au même, à la grande vitesse de propagation des

(1) *Recherches expérimentales sur les spectres d'étincelle*, Hermann, éditeur, Paris, 1901, p. 128.

particules matérielles qui les produisent. Dans l'hypothèse ionique, les raies de self-induction seraient dues à des ions de faible mobilité. L'analogie des spectres de self-induction et des spectres de flamme montre que ces raies sont vraisemblablement attribuables à des ions positifs.

En effet, toute cause susceptible de diminuer le potentiel explosif fait disparaître ces « raies courtes ». On peut obtenir, par exemple, ce résultat en chauffant les électrodes, fait observé par Schenck (1), car ainsi que de Watteville l'a fait fait observer, l'échauffement des électrodes rend l'air conducteur et diminue le potentiel de charge du condensateur.

La self-induction ne laisse donc subsister que les raies de faible vitesse de propagation des ions dans l'étincelle.

Les spectres de self-induction des métaux de la famille du fer s'identifient en effet presque complètement avec leurs spectres de flamme décrits par de Watteville (Thèse, Paris, 1904).

Les métaux suivants : Zn, Mg, Al, Sb, Sn, Bi, Pb, Cu, Ag, donnent des spectres d'étincelle de self-induction toujours très faibles ; la plupart des raies y sont très affaiblies, bien qu'elles soient fortes dans l'arc. Les raies qui y subsistent renferment toutes les raies des spectres de flamme, et celles qui ne s'observent pas dans la flamme sont celles que l'on observe au voisinage des électrodes et qui diminuent de longueur et d'éclat à mesure qu'augmente la self-induction.

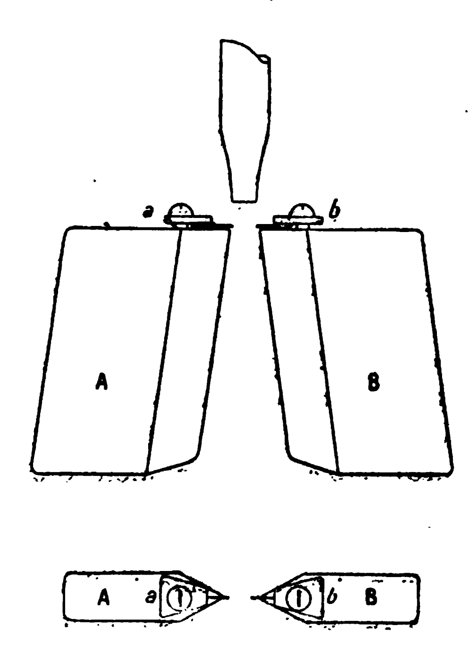
§ 34. — La décomposition de l'étincelle au moyen du courant d'air (Hemsalech)

Hemsalech a pu observer récemment certaines particularités de la constitution de l'étincelle qui n'avaient pu être mises en évidence par la méthode du disque tournant. Il y est parvenu à l'aide d'une méthode nouvelle qu'il a appelé la méthode du courant d'air, qui lui a permis, entre autres faits, de séparer complètement le trait lumineux de l'auréole, siège des oscillations.

Le principe de cette méthode est le suivant :

(1) *Astrophys. J.*, 14, p. 116, 1901.

L'étincelle jaillit entre deux pièces métalliques A et B. Elle est soufflée par un courant d'air dont le sens (indiqué par la flèche) est normal à la direction de l'étincelle.



Les pièces A et B sont des plaques de cuivre dont les bords en regard sont aiguisés et légèrement inclinés l'un par rapport à l'autre.

A la partie supérieure des plaques, sont fixés deux fils de platine *a* et *b* dont les extrémités dépassent légèrement les bords aiguisés des plaques de cuivre.

Sous l'influence du jet d'air comprimé, l'étincelle se décompose en ses constituants : entre les pointes persiste le trait de feu brillant et rectiligne. Entre les plaques se succèdent les oscillations sous forme de cordons lumineux incurvés dans le sens du courant d'air (1). Enfin, et c'est là l'un des faits nouveaux mis en évidence par cette très élégante méthode, on remarque une traînée de vapeur métallique assez brillante qui, en première analyse, ne semble pas participer

(1) *C. R.*, avril 1905.
(2) *C. R.*, juin 1906.

au transport du courant électrique. La vapeur métallique est projetée seulement par l'électrode négative et est uniquement produite par les oscillations. A l'autre électrode, il se produit seulement de petites taches de vapeur non projetée par le courant. On peut mettre en évidence l'émission de vapeur par la première oscillation en étouffant les suivantes. Pour cela, il suffit d'introduire un cylindre de tôle de fer dans la bobine de self-induction intercalée dans le circuit de l'étincelle. On peut étudier, au point de vue spectral, ces différents phénomènes en les projetant sur la fente du spectroscope. On observe alors une série de spectres situés les uns au-dessous des autres.

Le trait de feu donne le spectre de lignes de l'air ; les oscillations donnent le spectre de bandes négatif de l'azote. La distance qui sépare la première oscillation de la décharge initiale étant très faible, cette première oscillation prend naissance entre les fils de platine et l'on observe le spectre de vapeur du platine entre les spectres de ces oscillations. Certaines raies du platine augmentent d'intensité dans les oscillations, alors que d'autres ne semblent pas influencées par elles.

Les raies du cuivre sont très marquées aux points où chaque oscillation prend naissance. Le spectre du calcium (1) est intense près des bords aiguisés. Entr'autres, les raies H et K de cet élément sont très intenses, mais les maxima d'intensité ne coïncident pas avec les oscillations comme pour les raies du platine : le premier maximum précède légèrement la première oscillation, si le courant d'air est suffisamment rapide pour que la première oscillation jaillisse entre les bords aiguisés das plaques de cuivre. Il apparaît ainsi que le calcium est projeté hors des électrodes avec une vitesse plus grande que celle de l'oscillation même qui en provoque la projection. Les raies du calcium apparaissent 1/100.000e de seconde avant que s'illumine l'azote sous l'influence de l'oscillation (2).

(1) La sensibilité spectrale du calcium est comparable à celle du sodium.
(2) *C. R.*, décembre 1905.

La vitesse de projection des vapeurs métalliques contenues dans les électrodes n'est pas, ainsi qu'on aurait pu s'y attendre, d'autant plus grande que le poids atomique du métal projeté est plus faible, car cette vitesse est plus faible pour le magnésium que pour le plomb (1).

L'ordre de la fréquence des oscillations était dans ces expériences de 30.000 par seconde. L'inclinaison des oscillations permet de mesurer la vitesse des ions qui, pour la précédente fréquence, est de l'ordre de 30 mètres par seconde. La vitesse des ions diminue d'ailleurs, dans l'étincelle de self-induction, avec la capacité et est proportionnelle à la fréquence d'oscillation (2).

Si la vitesse du courant d'air atteint 100 mètres par seconde, on peut observer que chaque oscillation est elle-même le siège d'oscillations d'ordre supérieur, constituant des harmoniques de l'oscillation fondamentale. Les harmoniques forment des stries équidistantes et sont surtout marquées dans la première oscillation. Dans les autres oscillations, les harmoniques ne se distinguent pas, loin des électrodes, dans l'espace où elles traversent l'air ionisé. Cela tient sans doute à ce que l'azote est moins lumineux que la vapeur métallique. Mais au voisinage des électrodes, les harmoniques apparaissent sous forme de stries courtes dans la vapeur métallique très lumineuse. Le spectre de la phosphorescence de la vapeur métallique, issue de la cathode, s'observe nettement si l'on étouffe les oscillations en introduisant un tube de fer dans la bobine de self-induction.

On voit d'après ce qui précède combien les phénomènes dont l'étincelle est le siège sont complexes et à quel point le spectrochimiste doit se montrer prudent quand il observe des particularités spectrales. Il convient d'interpréter ces particularités à bon escient, et c'est à ce point de vue que l'étude précédente a été si longuement développée.

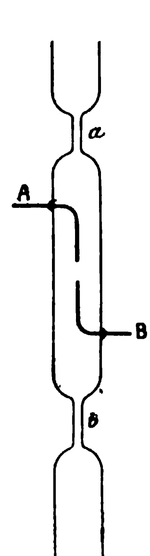
(1) *C. R.*, juin 1906.
(2) *C. R.*, avril 1906.

§ 35. — Spectres des gaz à la pression normale

Spectres de l'air. — Les expériences qui viennent d'être décrites nous ont montré quel rôle joue dans l'étincelle l'air environnant. La décharge initiale donne toujours un spectre de lignes de l'air, les oscillations donnent un spectre de bandes dû à l'azote. Nous avons vu, à propos de la décharge sous pression réduite que l'on observe généralement des spectres différents à l'anode et à la cathode. Lorsqu'une étincelle jaillit dans l'air, ces deux spectres sont mélangés, mais l'on peut faire prédominer l'un ou l'autre en faisant varier la self-induction. Pour une faible valeur de la self-induction, le spectre de bandes négatif de l'azote l'emporte sur le spectre positif ; le contraire se produit pour une valeur plus élevée de la self-induction.

Tubes excitateurs. — L'étude des spectres des gaz ou des vapeurs, à la pression normale, se fait à l'aide des tubes excitateurs.

Un tube excitateur est un tube de verre à l'intérieur duquel deux fils de platine A, B, ont été soudés. L'étincelle jaillira entre les extrémités des deux fils distantes d'environ 1 cm. Les soudures doivent être suffisamment robustes pour résister à l'échauffement. Les fils de platine doivent être assez gros pour ne pas vibrer sous l'influence de l'étincelle.

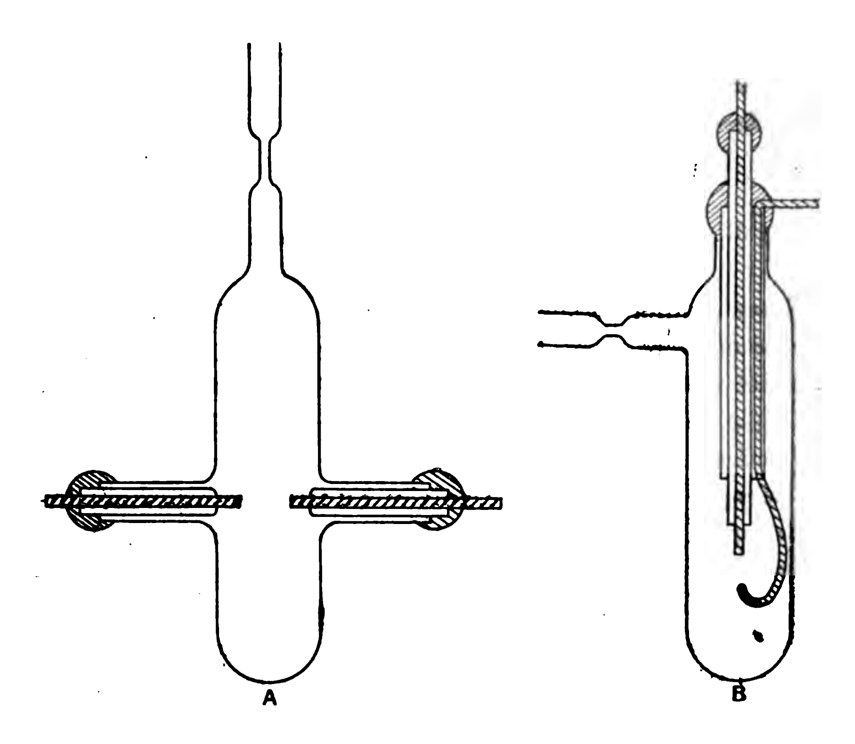


Le tube porte de part et d'autre des électrodes des étranglements *a* et *b* qui serviront à le sceller lorsqu'il sera rempli de gaz.

Avant de remplir ce tube du gaz à étudier, on le dessèche en le chauffant et en y faisant passer un courant d'air. On y fait passer ensuite le gaz à étudier qui peu à peu déplace l'air. Lorsque l'air est totalement chassé, ce dont on s'aperçoit par l'examen du spectre, on scelle le tube à ses étranglements, en commençant par l'étranglement supérieur *a*.

On peut faire également usage de tubes affectant l'une des

des deux formes ci-contre. Dans ceux-ci, les électrodes ne sont pas directement soudées au verre, mais par l'intermédiaire de mastic Golaz. Le tube B convient spécialement à l'étude du spectre des vapeurs lourdes auxquelles on donne naissance dans le tube lui-même. A cet effet, la substance



solide ou liquide est introduite dans le tube ; on fixe ensuite les électrodes et l'on soude le tube sur la pompe à mercure par l'intermédiaire de la tubulure latérale. Quand la pression est suffisamment basse, on chauffe le fond du tube pour vaporiser la substance, et quand on juge que la pression est suffisante à l'intérieur du tube, on fait éclater l'étincelle. Dans le cas où l'on voudrait photographier le spectre ultraviolet, le tube devrait être muni, à la hauteur de l'étincelle, d'une tubulure fermée par une lame de quartz.

L'étude des gaz dans les tubes excitateurs est due principalement à Salet. Il y a avantage à condenser l'étincelle pour éviter l'échauffement exagéré des électrodes. On obtient alors,

avec les corps composés, les spectres de lignes des éléments dont ils sont formés quand ces corps sont exothermiques. C'est ainsi que le fluorure de silicium qui, sans condensateur, donne un beau spectre de bandes attribuable au florure de silicium lui-même, donne avec l'étincelle condensée un spectre de raies dont les unes sont caractéristiques du fluor et les autres du silicium. Les raies du silicium apparaissent également lorsque l'on fait la même expérience avec le chlorure de silicium.

§ 36. — Spectres d'étincelle des conducteurs métalliques

Pour étudier les spectres des métaux ou de leurs alliages, et d'une manière générale des corps qui jouissent de la conductibilité métallique, comme certains sulfures métalliques naturels (la galène, par exemple) on fait jaillir l'étincelle entre deux fragments de ces substances.

Lorsque la distance interpolaire est faible les raies métalliques que l'on observe proviennent de l'illumination de la vapeur issue de la cathode, principalement pendant la première oscillation. L'étincelle non condensée donne un spectre peu lumineux dans lequel prédominent les bandes de l'azote. Avec l'étincelle condensée on obtient un spectre très lumineux dans lequel les lignes de l'air sont très fortes. L'addition d'une self-induction diminue l'importance du spectre de l'air en renforçant les oscillations qui se produisent dans la vapeur métallique qu'elles illuminent. Mais, sauf pour les métaux de la famille du fer, l'éclat de l'étincelle est diminué.

Les premières recherches sur les spectres d'étincelle des métaux remontent à Fraunhofer, mais c'est Wheatstone (1835) qui montra le premier l'influence de la nature des électrodes. Il conclut de ses expériences que l'étincelle permettait de caractériser les métaux plus aisément que l'analyse chimique.

Les expériences de Wheatstone furent reproduites par un grand nombre de physiciens, mais ce sont les recherches de Masson qui ont contribué le plus puissamment à développer

cette méthode d'observation. C'est ce physicien qui observa le premier les spectres d'étincelle produits avec la bobine d'induction, il est le premier qui intercala, dans le circuit de la bobine, des condensateurs. Il dessina de nombreux spectres et adopta les vues de Wheatstone, mais il se méprit sur la nature des raies de l'air et les considéra comme également caractéristiques de tous les corps.

C'est Angstrœm qui en 1853 détermina exactement la nature de ces raies. On lui doit les premières descriptions correctes des spectres des métaux alors connus. Il décrivit en outre les spectres de l'azote, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'acide carbonique.

Depuis lors, les bases scientifiques de l'observation des spectres d'étincelle étant définitivement établies, chimistes et physiciens ont étudié et décrit les spectres des conducteurs métalliques, et c'est là l'un des domaines les mieux connus de l'analyse spectrale.

Dans ces dernières années, M. A. de Gramont a largement développé l'étude des minéraux et des produits métallurgiques conducteurs. Des fragments de ces substances, saisies par des pinces à bout de platine servent d'électrodes. Non seulement on peut observer les raies des métaux par cette méthode, mais encore les spectres des métalloïdes. M. A. de Gramont a montré en effet que les raies des métalloïdes apparaissent dans l'étincelle condensée.

Si l'on diminue la condensation, les raies des métalloïdes s'affaiblissent, puis disparaissent. Si l'on supprime toute condensation les raies les plus brillantes des métaux demeurent seules visibles.

§ 37. — **Spectres des conducteurs de seconde classe**

Conducteurs solides. — La conductibilité des conducteurs de seconde classe est faible ou nulle à froid et s'accroît rapidement avec la température. Cette conductibilité est d'ordre électrolytique et parmi ces électrolytes il en est de solides dont

le filament de la lampe à incandescence de Nernst est le type.

Pour faire jaillir l'étincelle entre de semblables conducteurs, il est nécessaire de les chauffer. Parfois le courant qui les traverse alors est suffisant pour les maintenir à une température où ils sont assez conducteurs, mais le plus souvent il est nécessaire de les chauffer avec un bec de Bunsen, par exemple, pendant que l'étincelle jaillit à leurs extrémités.

Sels fondus. — L'étude des spectres des sels fondus est due principalement à de Gramont. Cet auteur utilise à cet effet deux fils de platine inclinés l'un au-dessous de l'autre de manière à former une sorte de V couché. La pointe du V est chauffée dans la flamme d'un bec de Bunsen. Le fil supérieur est horizontal et son extrémité est aplatie. C'est là que l'on place le sel à étudier.

Avec l'étincelle condensée, on peut observer ainsi le spectre du phosphore dans les phosphates, du chlore dans les chlorures, etc..., d'une manière générale, des métalloïdes, dans leurs sels.

On observe directement, sans avoir recours à leurs sels, et sans le secours de la chaleur, les spectres du soufre, du sélénium et de l'arsenic, car l'étincelle condensée les chauffe mais ne les enflamme pas. La méthode de M. de Gramont est donc d'une extrême généralité. Il faut remarquer cependant que l'observation des métalloïdes par ce procédé, ne convient que lorsqu'ils ne sont pas en trop petites quantités dans la substance à étudier. On peut cependant parvenir à déceler, de cette manière, un corps en faible teneur dans une substance, soit en fixant l'attention sur la place occupée dans le spectre par ses raies capitales quand il donne un spectre persistant, soit, ce qui est le cas le plus fréquent, en fixant l'attention sur des raies qui apparaissent irrégulièrement et passagèrement dans le spectre.

§ 38. — Les raies ultimes

L'on doit à M. de Gramont (1) cette remarque capitale, au point de vue analytique, que le spectre d'étincelle des traces d'un corps diffère fréquemment, par l'intensité relative de ses raies, du spectre du même corps pris en masse.

Le spectre d'un élément dans un mélange est d'autant plus faible que sa teneur est plus réduite. Les raies de cet élément disparaissent successivement à mesure que cette teneur diminue. On peut donc concevoir une limite d'apparition totale du spectre complet de l'élément considéré, au-dessus de laquelle toutes ses raies sont présentes et au-dessous de laquelle une partie seulement de celles-ci se manifestent, puis disparaissent tour à tour. Les dernières lignes qui persistent sont les raies ultimes : ce sont celles qu'il faut rechercher tout d'abord pour caractériser un corps en faible proportion. Les raies ultimes ne sont pas nécessairement les raies les plus fortes du spectre complet ; ce sont celles qui résistent à l'intercalation d'une self-induction dans le circuit de l'étincelle ; ce sont les raies des spectres de flamme.

§ 39. — Spectres d'étincelle des dissolutions

Méthode de Lecoq de Boisbaudran. — Les spectres des dissolutions ont été étudiés d'abord par Séguin (2). En faisant jaillir l'étincelle verticalement entre un fil de platine et une solution saline, il observa que l'étincelle se colorait vivement dans la plupart des cas, lorsque le liquide formait l'électrode négative. Lorsque le liquide est positif, l'effet est généralement nul. Cette méthode d'observation fut étudiée ensuite par Becquerel puis par Mitscherlisch, mais c'est Lecoq de Boisbaudran qui l'a mise au point, en tant que méthode d'analyse chimique.

Pour étudier, de cette manière, les solutions salines, Lecoq

(1) *C. R.*, 22 juillet 1907.
(2) *An. Ch. Ph.* (3) t. LXIX, p. 108.

de Boisbaudran emploie un petit tube fermé à l'une de ses extrémités. Le fond du tube est traversé par un fil de platine. Le tube est rempli de liquide et l'on fait jaillir à sa surface une étincelle par l'intermédiaire d'un fil de platine ou de tout autre métal qui sert d'électrode positive.

La dimension des tubes varie avec les circonstances de la recherche. De très petits tubes permettent de faire des observations avec une seule goutte de liquide.

L'étincelle est fournie par une bobine d'induction pouvant donner deux à trois centimètres d'étincelle. L'étincelle peut être plus ou moins condensée; mais il y a avantage, dans un très grand nombre de cas, à éviter la condensation. Lorsque l'étincelle n'est pas condensée le spectre parasite est dû :

1° A l'effluve violet rosé qui s'étend du pôle positif jusqu'à une faible distance du pôle négatif. C'est le spectre positif de bandes de l'azote ;

2° A la gaîne négative bleue qui recouvre l'électrode négative et qui donne le spectre négatif de bandes de l'azote.

Comme la décharge de la bobine est alternative, on observe nettement la gaine négative aux deux électrodes lorsque l'étincelle jaillit, par exemple, entre deux électrodes de platine. Avec l'étincelle condensée, le spectre parasite est celui du trait de feu, dû à la décharge qui précède les oscillations et qui donne le spectre de lignes de l'air.

Enfin avec une distance explosible faible, l'étincelle jaillissant entre une électrode de platine et une solution chlorhydrique concentrée, donne un spectre parasite particulier, renfermant outre les bandes de l'azote, certaines raies du platine et du chlore.

Avec ce dispositif (étincelle non condensée) les solutions de chlorure des métaux alcalino-terreux et de certaines terres rares donnent des spectres composés de lignes et de bandes. Il en est de même pour les solutions de chrome, de fer, de plomb, de bismuth, de cuivre, d'argent, de mercure et d'or.

Les solutions des métaux alcalins, des métaux de la famille

du platine, d'étain, d'antimoine, de zinc, de cadmium, de thallium, d'iridium, de gallium, de nickel et de cobalt donnent des spectres de lignes, du moins dans la région visible du spectre.

Ces divers spectres ont des sensibilités très différentes.

L'étincelle condensée donne presqu'exclusivement des spectres de lignes, mais le spectre de l'air, celui du platine et celui du chlore sont toujours très vifs et l'accroissement du nombre des raies parasites peut gêner les observations.

Les spectres que donnent l'étincelle condensée et l'étincelle non condensée sont souvent très différents. Il est toujours utile de contrôler les observations faites avec l'étincelle non condensée en intercalant dans le circuit de petits condensateurs de capacité variable. Ces condensateurs se font aisément en recouvrant extérieurement de papier d'étain des éprouvettes cylindriques. On emploie comme armature interne une feuille de clinquant enroulée et formant ressort contre la paroi interne de l'éprouvette. On fait varier la capacité de ces condensateurs en enfonçant plus ou moins l'armature du clinquant à l'intérieur de l'éprouvette.

Lecoq de Boisbaudran a publié les dessins de ces spectres dans l'atlas qui accompagne son livre des « spectres lumineux ». Il a donné de nombreuses indications relatives à la sensibilité des spectres et aux conditions les plus favorables pour les observer.

Au point de vue de l'analyse spectrale, l'inégale sensibilité des spectres présente souvent des avantages. Elle permet de se rendre compte d'un coup d'œil de la présence ou de l'absence de certains corps dans des mélanges souvent très complexes qui, avec l'étincelle condensée, donneraient des spectres trop chargées de raies pour être lus aisément.

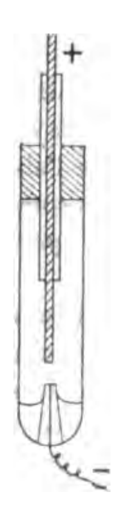
Il convient de régler la longueur de l'étincelle pour obtenir le maximum d'effet lumineux, en s'arrangeant pour qu'elle soit aussi stable que possible et ne vienne pas lécher les parois de la cupule de verre, ce qui ferait apparaître immédiatement les raies des matières contenues dans le verre : alcalis, alcalino-terreux, manganèse, plomb, etc...

Cette étincelle projette en grande quantité des gouttelettes très fines de solution. Si l'on projette l'étincelle sur la fente à l'aide d'une lentille, cet inconvénient n'est pas grave ; mais si l'on observe directement l'étincelle, (auquel cas il convient de la rapprocher aussi près que possible de la fente), celle-ci est rapidement corrodée, si l'on n'a soin d'interposer une lame de verre pour la protéger.

Il arrive fréquemment que les cupules se fèlent à leur soudure avec le fil de platine ; c'est en général avec des courants trop intenses que cet accident se produit. Pour éviter cet inconvénient nous avons remplacé dans notre laboratoire les cupules de verre par de petites cuillers de platine.

Dispositifs divers. Méthode de A. de Gramont. — Pour éviter les pertes de matière par projection, pertes qui dans certains cas ne pouvait être négligées, il convient de faire jaillir l'étincelle en tube fermé. Plusieurs dispositifs ont été proposés. En général, on se sert d'un tube à essais fermé à sa partie supérieure par un bouchon que traverse l'électrode positive de platine. Cette électrode doit être isolée du bouchon par un tube de verre.

Pour assurer à l'étincelle une fixité qui lui fait souvent défaut, Delachanal et Mermet, coiffaient l'électrode négative de platine avec un tube capillaire qui la dépassait d'environ un demi-millimètre. Ce tube dépassant légèrement le niveau de la solution, celle-ci s'élève dans le tube capillaire et le niveau reste constant, malgré la pulvérisation du liquide par l'étincelle.



M. de Gramont a remplacé le tube capillaire de verre par un tube de silice qui ne donne pas de raies parasites et il a supprimé l'électrode positive de platine qui donne les raies de ce métal. Dans son dispositif, cette électrode est constituée par la liqueur elle-même. On y arrive au moyen d'un tube capillaire de silice relié à un petit réservoir contenant la solution. La forme de cette électrode est réglée de telle sorte que l'étincelle jaillit de la solution à la solution.

Si, avec ce dispositif, on utilise une étincelle de self-induction, tout spectre parasite est sensiblement éliminé.

Méthode de Demarçay. — Lorsque l'on emploie l'étincelle condensée avec la bobine ordinaire, ou l'étincelle non condensée avec la bobine de Demarçay — bobine à induit gros et court — et que l'on veut photographier la partie ultra-violette du spectre, il y a avantage à utiliser le dispositif de Demarçay.

Les cupules de Demarçay sont de forme très basse. Le fil de platine qui en traverse le fond, est fixé à une mèche constituée par 7 à 8 brins de fil de platine d'un dixième de millimètre de diamètre. L'extrémité de cette mèche dépasse le liquide qui remplit presque complètement la cupule. La liqueur monte dans la mèche par capillarité. La distance interpolaire reste ainsi constante, et la lumière émise par l'étincelle n'est pas astreinte à traverser une paroi de verre comme dans certains dispositifs décrits précédemment. L'étincelle est bien fixe et son image peut être projetée sur la fente.

L'électrode positive est constituée par un fort fil de platine de deux à trois millimètres de diamètre.

Les électrodes de platine peuvent être remplacées par des électrodes d'iridium, ce qui diminue le nombre des raies parasites.

Pour obtenir de bons spectres, il faut éviter les liqueurs trop étendues ; mais si celles-ci sont trop concentrées, il se forme fréquemment à l'extrémité de la mèche un champignon de sels, ce qui rend l'étincelle assez intermittente. Dans ce cas, il convient de suspendre le passage du courant et de dissoudre le champignon avec une goutte d'acide chlorhydrique, plus ou moins dilué suivant les cas. Cette goutte peut être déposée à l'aide d'un tube de verre très effilé.

On peut remplacer la cupule de verre par une cupule de platine. Cette substitution est absolument nécessaire quand il s'agit de corps qui, comme le tantale ou le colombium (nio-

bium) ne peuvent être examinés en solution que sous forme de fluorures.

Il est évident que la propreté la plus méticuleuse est nécessaire dans de semblables manipulations. Les électrodes et les tubes doivent être soigneusement lavés à l'eau distillée après avoir séjourné à plusieurs reprises dans l'acide chlorhydrique pur et bouillant.

Procédé de Sir W. Crookes. — Dans son étude sur le spectre ultra-violet d'étincelle des solutions de radium, Crookes, voulant éviter toute perte de matière, a fait usage de l'appareil suivant :

L'étincelle jaillit à l'intérieur d'un tube portant un orifice C, à la hauteur de l'étincelle et tourné vers la fente. Grâce à cet orifice, la lumière n'est pas astreinte à traverser une paroi de verre.

L'électrode positive traverse un bouchon de verre B qui ferme le tube à sa partie supérieure.

Au voisinage du bouchon de verre, le tube est relié à un petit ballon qui communique lui-même avec un aspirateur.

L'appareil est donc traversé par un courant d'air et le liquide pulvérisé par l'étincelle est recueilli dans le petit ballon à l'intérieur duquel se trouve de l'eau où plonge le tube T qui réunit les deux parties de l'appareil.

Ce dispositif ne permet pas d'éviter toute perte de matière : la matière pulvérisée par l'étincelle n'est pas entièrement arrêtée dans son passage à travers l'eau que renferme le petit ballon. Si l'on veut éviter absolument toute perte, il faut astreindre le courant gazeux à traverser de longues colonnes de coton de verre humide (G. Urbain).

CHAPITRE V

LA PHOSPHORESCENCE (LUMINESCENCE)

§ 40. — **Généralités sur la Phosphorescence**

Quelques faits. — Dès la plus haute antiquité, on a remarqué que certaines substances jouissent de la propriété de luire dans l'obscurité sans dégager de chaleur. De tels faits devaient frapper l'imagination des anciens et créer des légendes. Les fabuleuses escarboucles étaient des grenats syriens. Il est peu probable qu'ils aient pu luire dans l'obscurité comme des charbons ardents, à l'époque où on leur attribuait la même origine que le soleil. Toutefois cette légende est issue de l'observation de faits indiscutables. Un grand nombre de minéraux émettent des lueurs dans l'obscurité quand ils ont été préalablement exposés à une lumière vive. Le diamant émet dans l'ombre des feux qui lui sont propres, la fluorine se comporte de même, ainsi que le spath calcaire, la leucophane, la topaze, l'arragonite, la würtzite. Un grand nombre de sels métalliques, en particulier les sulfures et les platinocyanures alcalino-terreux, la plupart des sels d'urane, le sulfure de zinc, etc., sont, qand ils ont été préparés dans certaines conditions, très phosphorescents.

La phosphorescence est un genre particulier d'émission que peuvent donner des corps froids. Mais il serait sans doute plus exact de dire que le rayonnement par phosphorescence n'est pas un rayonnement thermique. Il est en effet certain que l'émission par phosphorescence n'a rien de commun avec le rayonnement du corps noir : les corps phosphorescents n'absorbent pas, en effet, les radiations qu'ils émet-

tent (1). Cette proposition est exacte, du moins pour la plupart des corps phosphorescents, car dans le cas des sels d'uranyle et dans celui des vapeurs métalliques, il y a des coïncidences entre certaines lignes de phosphorescence et certaines lignes d'absorption.

Entre les phénomènes de phosphorescence bien caractérisés et les phénomènes d'émission purement thermique — entre la phosphorescence d'un ver luisant, par exemple, et celle d'un fer rouge — il n'y a aucune confusion possible ; mais il est déjà plus difficile de décider auquel de ces deux phénomènes extrêmes il convient de rattacher l'illumination électrique des gaz étudiée dans les deux chapitres précédents.

Dans ce chapitre nous examinerons seulement les phénomènes de phosphorescence bien caractérisés.

Excitation des corps phosphorescents. — Les corps phosphorescents manifestent leur propriété quand on les soumet à certaines influences. L'énergie qu'ils émettent trouve nécessairement son équivalent dans une énergie extérieure à laquelle convient le nom d'énergie d'excitation.

L'excitation par la lumière est la plus anciennement connue. Certains corps s'illuminent en effet sous l'influence de la lumière, mais en général la lumière émise par phosphorescence est masquée par la lumière excitatrice. Des différentes régions du spectre, c'est l'ultra-violet qui, vis-à-vis des corps phosphorescents, jouit au plus haut degré de propriétés excitatrices. Comme la lumière ultra-violette est invisible, elle ne saurait masquer la lumière émise par phosphorescence. Nous préciserons d'ailleurs ultérieurement les rapports qui existent entre les qualités de la lumière excitatrice et celles de la lumière de phosphorescence.

Parmi les causes très nombreuses d'excitation, les plus importantes, après la lumière, sont les radiations nouvelles :

(1) D'après Bruninghaus les corps phosphorescents (solutions solides) n'émettent que des rayons qu'ils n'absorbent pas. Plus récemment Wood a montré que le spectre de phosphorescence (résonnance) de la vapeur d'Iode est composé de bandes qui s'intercalent entre les bandes d'absorption. D'autre part J. Becquerel a trouvé que l'absorption et la phosphorescence du rubis coïncidaient exactement.

celles du tube de Crookes et celles des corps radioactifs : rayons cathodiques, rayons de Goldstein, rayons de Rœntgen, rayons α, β et γ.

Mais il existe bien d'autres causes déterminantes de la phosphorescence : le frottement, le clivage, par exemple. Des phénomènes de phosphorescence se manifestent lors de la formation de certains cristaux, lors de certaines oxydations lentes. Certains êtres inférieurs émettent de la lumière sous des influences encore mal déterminées dont certaines ont un rapport étroit avec les nécessités physiologiques de la reproduction.

Les physiciens ont classé les phénomènes de phosphorescence d'après la nature de l'excitation. Ils ont distingué de cette manière, conformément à ce qui précède : la photoluminescence, la phosphorescence cathodique, la triboluminescence, la cristalloluminescence, etc.

La phosphorescence est une propriété très générale de la matière. — Sous ses trois états ; solide, liquide et gazeux, la matière peut s'illuminer à basse température. D'autre part, la phosphorescence est non seulement une propriété de la matière inerte, mais encore une propriété de la matière vivante. Pendant longtemps la phosphorescence fut considérée comme un phénomène d'exception. On ne citait guère parmi les corps phosphorescents que certains sulfures alcalino-terreux, les pierres précieuses et la fluorine. Mais à mesure que les procédés d'investigation se sont multipliés et sont devenus plus sensibles, à mesure que le champ des observations s'est élargi, la phosphorescence est apparue comme un phénomène très général.

Manifestations diverses des phénomènes de phosphorescence. — Les phénomènes de phosphorescence sont extrêmement variés. On a considéré à juste titre les corps phosphorescents comme des transformateurs d'énergie. Ils transforment en effet l'énergie d'excitation en énergie lumineuse sous forme de phosphorescence. Ils restituent sous forme de lumière, l'énergie qu'ils reçoivent sous forme d'excitation.

L'excitation et la restitution peuvent être simultanées. On

a alors affaire au phénomène désigné du nom de fluorescence ; mais il peut y avoir entre la restitution et l'excitation un certain retard. Dans ce cas, le corps continue à luire après que l'excitation a cessé. Ce phénomène fut longtemps désigné exclusivement du terme de phosphorescence. Comme un grand nombre d'auteurs attribuent actuellement un sens beaucoup plus général à ce terme, nous désignerons ce phénomène du nom de *persistance*, afin d'éviter les confusions.

Enfin, il peut y avoir entre l'excitation et la restitution un long intervalle durant lequel il ne se manifeste aucun phénomène sensible.

Il est alors nécessaire d'élever la température du corps pour qu'il émette sa phosphorescence. Ce phénomène est spécialement désigné du nom de thermoluminescence.

Entre la fluorescence, la persistance et la thermoluminescence, il n'y a pas de différence essentielle. Ce sont là trois manifestations d'un seul et même phénomène. Toutefois les liquides ne sont jamais que fluorescents. Il n'en est pas de même des solides ; et la plupart des solides phosphorescents peuvent être fluorescents, persistants ou thermoluminescents suivant la température à laquelle on les soumet à l'excitation.

Si, pour un tel corps, l'excitation est produite à une température suffisamment élevée, il restitue l'énergie sous forme de lumière à mesure qu'il la reçoit sous forme d'excitation : il est seulement fluorescent. A une température plus basse, il restitue l'énergie d'excitation qu'il a emmagasinée plus lentement qu'il ne l'a reçue : il est non seulement fluorescent, mais encore persistant. Enfin, à une température suffisamment basse, il peut fonctionner non seulement comme un transformateur, mais encore comme un accumulateur. Ce cas correspond à une vitesse de restitution extrêmement lente et nulle à la limite. La phosphorescence ne se manifeste alors que si l'on élève la température du corps phosphorescent.

Le phénomène de thermoluminescence a fait ranger la chaleur au nombre des causes d'excitation de la phosphores-

cence. C'est là une idée fausse, la chaleur n'intervenant ici que par le facteur de température (1).

Dans tout ce qui précède, nous n'avons fait aucune allusion au mécanisme intime du phénomène. Il est bien évident que la connaissance pratique de la phosphorescence n'implique pas nécessairement celle de son mécanisme. Si l'on veut éviter l'emploi d'hypothèses risquées, il faut se résoudre à étudier actuellement la phosphorescence comme on étudie la pesanteur pour laquelle il n'existe encore aucune théorie entièrement satisfaisante. Ce point de vue est le seul qui soit entièrement dégagé de toute métaphysique. Mais la théorie qui vient d'être esquissée pourra sembler bien abstraite à ceux des chimistes qui ne sont pas encore habitués à considérer la matière comme un simple substratum d'énergie.

On peut alors admettre avec M. Debierne que les vitesses d'absorption et de restitution d'énergie dont il a été fait mention plus haut, s'identifient avec des vitesses de réaction se produisant à l'intérieur du corps phosphorescent. Mais la nature de ces réactions, de ces « changements », comme dit l'auteur, n'a pas été précisée.

Essai d'explication de la phosphorescence cathodique. — Je rappellerai ici quelques hypothèses que j'ai hasardées dans le mémoire que j'ai consacré à la phosphorescence des dissolutions solides des terres rares (*Ann. de Ch. et Ph.* (8), XVIII, p. 225, 1905).

De tous les modes d'excitation, c'est l'action des rayons cathodiques qui produit en général les plus beaux effets lumineux.

On admet que les rayons cathodiques sont constitués par des électrons qui se meuvent en ligne droite normalement à la cathode avec une vitesse de l'ordre de grandeur de celle de la lumière, mais inférieure à celle-ci. Ces électrons de faible masse sont extrêmement pénétrants. On admet également que chaque atome chimique est un système de nombreux électrons en équilibre.

(1) Il existe une différence tranchée en la phosphorescence des dissolutions solides et celle des corps purs, des sels d'uranyle par exemple.

L'afflux des projectiles cathodiques détruit cet équilibre et provoque dans l'atome un désordre, qui se manifeste par des mouvements des électrons qui forment cet atome. Certains de ces mouvements sont périodiques. Il en résulte une émission de radiations lumineuses de longueurs d'onde déterminées, caractéristiques des atomes dont les électrons sont entrés en vibration sous l'impulsion des projectiles cathodiques.

D'une manière plus générale, toute cause qui pourra provoquer dans l'atome une mise en vibration des électrons qui le constituent sera une cause de phosphorescence.

Les rayons cathodiques, les rayons de Goldstein, les rayons α et β des corps radioactifs réagissent par bombardement; la lumière, les rayons X et les rayons γ, qui sont des perturbations de l'éther, provoquent la vibration des électrons, comme celle-ci provoque les perturbations de l'éther lumineux.

On peut admettre, faute de mieux, cette image grossière de « fluorescence ».

La « persistance s'interprète en admettant que les oscillations intratomiques des électrons s'amortissent lentement.

Le mécanisme de la « thermoluminescence » est un peu plus compliqué. Les solides sont des milieux de grande viscosité. Les particules qui les composent ont une mobilité très faible. En conséquence, les électrons déplacés de leur position normale par l'excitation peuvent, lorsque cesse cette dernière, être maintenus dans un état d'équilibre contraint, d'où résulte une déformation durable des atomes. Mais si l'on élève la température, les électrons acquièrent une mobilité dont ils étaient dépourvus et reviennent à leur position d'équilibre après une série d'oscillations périodiques. Il y a alors émission de lumière.

Saturation de phosphorescence latente. — A basse température, la phosphorescence des corps thermoluminescents est donc « latente ». La quantité d'énergie de phosphorescence qu'ils peuvent ainsi accumuler n'est pas illimitée. Il y a une limite au delà de laquelle l'excitation prolongée demeure sans effet.

Fatigue des corps phosphorescents. — Après une excitation très prolongée, la phosphorescence se manifeste de plus en plus difficilement dans les solides. C'est là une sorte de fatigue dont certains corps présentent des exemples dans certaines réactions chimiques. C'est ainsi que la baryte, après avoir absorbé et dégagé un grand nombre de fois de l'oxygène (extraction de l'oxygène de l'air) se prête de moins en moins à cette réaction.

Nous avons observé, M. Perrin et moi, un curieux effet de fatigue qui peut s'interpréter conformément aux images précédentes.

Un oxyde de gadolinium europifère fut exposé successivement aux rayons cathodiques et aux rayons de Goldstein. Dans les deux cas, il manifestait la même phosphorescence rouge. Mais dans le cas de l'exposition aux charges positives, la phosphorescence, d'abord très vive, diminuait progressivement et très rapidement d'intensité. Il suffisait de secouer le tube et de renouveler ainsi la surface exposée au bombardement pour faire réapparaître la phosphorescence avec son éclat primitif.

Dans le cas du bombardement cathodique, le même phénomène se produit, mais avec une extrême lenteur. Il faut une exposition de plusieurs heures pour le constater, alors qu'il suffit, dans le cas précédent, de quelques interruptions de la bobine qui fournit la décharge.

Nous avons interprété ce phénomène en admettant que les projectiles positifs, relativement gros, sont très peu pénétrants (c'est, comme on le sait, le cas pour les rayons α). En renouvelant la surface, par une simple secousse imprimée au tube, on conçoit que la lumière devait réapparaître.

Dans le cas des projectiles cathodiques, petits et pénétrants, le même phénomène devait nécessairement être beaucoup plus long à se produire et être, par cela même, moins manifeste.

Influence de la température. — Pour illustrer par quelques exemples la théorie qui relie les uns aux autres les phénomènes de fluorescence, de persistance et de thermolumi-

nescence, on peut citer les expériences de Dewar (*Ch. N.*, p. 252, 23 nov. 1894) réalisées à très basse température.

Les sulfures alcalino-terreux phosphorescents, si lumineux après l'excitation par la lumière, cessent de luire à — 80°. De même, ils ne s'illuminent pas si on les excite à cette température. Ils emmagasinent cependant de l'énergie lumineuse qu'ils peuvent émettre ensuite à température plus haute.

La plupart des substances peu phosphorescentes à la température ordinaire deviennent très phosphorescentes à très basse température.

La quantité d'énergie correspondant à la saturation diminue en effet avec la température. A partir d'une certaine température, relativement élevée, un corps, très phosphorescent à basse température, cesse de l'être. C'est ainsi que la gélatine, le celluloïd, la paraffine, l'ivoire, le caoutchouc, etc., à peine phosphorescents à la température ordinaire, sont d'après Dewar très phosphorescents à — 180°.

D'après les expériences de Dewar, la phosphorescence à très basse température serait une propriété très générale de la matière. Les corps incolores paraissent être à peu près tous phosphorescents dans ces conditions ; les corps colorés le sont moins en général. L'addition d'un corps coloré tel que l'iode suffit pour détruire la phosphorescence très nette des alcools.

Parmi les expériences citées par Dewar, l'une des plus remarquables est celle qui se rapporte au plato-cyanure d'ammonium. La phosphorescence de ce sel était faible dans l'air liquide à — 180°. Mais si l'on renversait l'air liquide de telle sorte que les cristaux puissent se réchauffer rapidement, l'effet de thermoluminescence était tel que Dewar a comparé l'éclat de la phosphorescence à celui d'une lampe.

§ 41. — Photoluminescence

Loi de Stokes. — Lorsque l'excitation est provoquée par la lumière, le corps phosphorescent absorbe de l'énergie lumineuse et restitue de l'énergie de même espèce. La colora-

tion de la lumière transformée est *caractéristique du corps phosphorescent*. En première analyse elle est indépendante du mode d'excitation. La phosphorescence du rubis est rouge et révèle, à l'analyse spectrale, les mêmes radiations, que l'excitation soit produite par la lumière ou les rayons cathodiques.

On peut se demander toutefois entre quelles limites la nature de lumière émise par phosphorescence est indépendante de la nature de la lumière qui la provoque.

Stokes est le premier qui ait considéré les corps phosphorescents comme des transformateurs de lumière. Ceux-ci transforment, en effet, les rayons de certaines périodes en rayons de périodes plus grandes.

§ 42. — Spectres de Phosphorescence

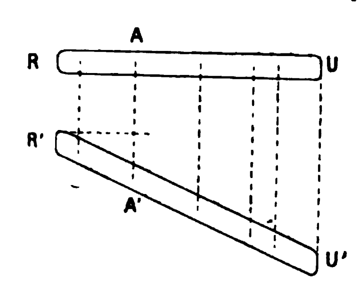
Tous les rayons du spectre ne sont pas également aptes à provoquer la phosphorescence. Pour un corps phosphorescent donné, certains rayons excitent fortement la phosphorescence, d'autres moins, et certains pas du tout. A chaque corps phosphorescent correspond donc un *spectre d'excitation* caractéristique. Ce spectre d'excitation comprend toutes les radiations lumineuses qui sont susceptibles de provoquer la phosphorescence du corps et celles-là seules.

D'autre part, la lumière émise par le corps phosphorescent donne un *spectre de phosphorescence*. Spectre d'excitation et spectre de phosphorescence d'un même corps sont toujours différents.

On peut observer directement le spectre d'excitation d'un corps en projetant à sa surface un spectre de lumière blanche ; seules, les radiations actives illuminent la substance. Aux points où ces radiations simples le frappent, le corps phosphorescent émet de la lumière complexe. En général, l'éclat de la lumière excitatrice masque l'effet dû à la phosphorescence dans la partie visible du spectre, mais on conçoit que l'on puisse mettre en évidence la lumière émise par phosphorescence en analysant au spectroscope la région éclairée. Si l'on

projette sur la fente l'image de cette région de telle sorte que les zones éclairées par les différentes radiations d'excitation passent successivement devant la fente, on ne pourra observer en plaçant l'œil à l'oculaire que ces radiations simples, si elles ne font pas partie du spectre d'excitation. Dans le cas contraire, on observera, en outre, le spectre de la phosphorescence qu'elles ont provoqué.

De préférence à cette méthode, on emploie, en général, celle des prismes croisés. Le spectre d'excitation étant produit par un prisme à arête verticale, par exemple, on examine ce spectre au travers d'un second prisme à arête horizontale. Chaque radiation du spectre d'excitation est déviée par ce second prisme; et si la substance sur laquelle le spectre d'excitation est projeté n'est pas phosphorescente, le spectre d'excitation vu au travers du deuxième prisme paraît oblique; mais si une radiation A du spectre d'excitation provoque la phosphorescence, les radiations de phosphorescence sont différemment déviées par le deuxième prisme et l'on observe le spectre de phosphorescence correspondant au-dessus du spectre R'A'U'.



D'une manière générale, on constate ainsi que le spectre de phosphorescence ne présente pas de radiations plus réfrangibles que la radiation d'excitation qui l'a produit. Cet important résultat est la loi de Stokes.

C'est ainsi que les radiations ultra-violettes provoquent généralement des phosphorescences visibles.

La loi de Stokes a été souvent soumise au contrôle de l'expérience. Elle se vérifie dans la grande majorité des cas, mais elle a été prise en défaut à plusieurs reprises (Nichols et Merritt, 1904, *Phys. Rev.*).

Expériences de Wood (1). — En particulier, Wood auquel on doit de remarquables expériences sur la fluorescence de la

(1) *Phil. Mag.*, 1906.

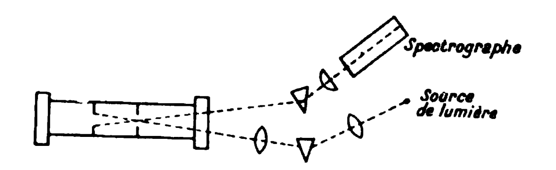
vapeur de sodium a observé des faits en désaccord avec la loi de Stokes en étudiant les changements du spectre de phosphorescence quand on fait varier d'une manière continue la longueur d'onde de la radiation excitatrice. Dans la région du spectre à laquelle appartient la radiation excitatrice, on observe une série de bandes cannelées et une autre série semblable dans une région moins réfrangible. Quand la longueur d'onde de la radiation excitatrice augmente, on voit les bandes changer d'intensité relative et l'aspect du spectre se modifier.

Les raies d'une série produite par une radiation monochromatique sont équidistantes dans l'échelle normale; autrement dit les différences des longueurs d'onde de deux raies consécutives sont constantes. Toutefois dans la série ainsi définie, quelques raies peuvent faire défaut. Chaque spectre de phosphorescence de la vapeur de sodium peut être provoqué par l'une quelconque des radiations qui y figurent. Dans ces conditions la loi de Stokes ne saurait être satisfaite. Le spectre provoqué par la lumière blanche est dû à la superposition des spectres plus simples, provoqués isolément par chaque radiation monochromatique. Il y a lieu de remarquer que la lumière jaune du sodium excite dans la vapeur de sodium la fluorescence jaune des raies D. Les raies D de fluorescence sont alors plus brillantes que si la fluorescence est produite par la lumière blanche. Wood considère cet accroissement d'éclat comme un phénomène de résonnance pure. D'après lui on doit distinguer nettement la résonnance de la fluorescence. Plus la vapeur de sodium est dense, plus la couche qui s'illumine sous l'influence de la lumière est mince et plus la résonnance est faible.

Le spectre de fluorescence de la vapeur de sodium est extrêmement riche en raies.

Dans ces expériences, la vapeur de sodium était examinée soit dans un tube de porcelaine soit dans un tube d'acier. Ces tubes étaient horizontaux. Pour produire la vapeur de sodium, un fragment du métal se trouvait dans un récipient d'acier placé au milieu du tube. Celui-ci était refroidi à ses extrémités.

Le sodium pouvait être chauffé soit électriquement, soit au moyen d'un bec de Bunsen.



Disposition schématique de l'expérience de Wood.

La lumière excitatrice traversait la vapeur obliquement par rapport à la direction suivant laquelle la fluorescence de la vapeur était examinée.

Pour observer la fluorescence de la vapeur de sodium, il est nécessaire d'opérer sous pression très réduite. Le sodium chauffé doucement émet des vapeurs dont la densité au voisinage du métal est considérable. Cette densité diminue progressivement, et est presque nulle, à la partie supérieure du tube. Wood admet que la vapeur qui émane du métal est formée de molécules complexes qui finissent par se résoudre en groupements plus simples.

Le spectre de fluorescence n'apparaît pas quand la vapeur de sodium est mélangée à un gaz inerte.

Relations entre la phosphorescence et l'absorption. — Les corps phosphorescents absorbent de l'énergie d'excitation qu'ils restituent ensuite en la modifiant. L'énergie d'excitation pouvant être de la lumière, l'absorption d'énergie lumineuse par la substance phosphorescente joue le principal rôle pendant la première phase du phénomène. Il semble même que le spectre d'excitation devrait coïncider avec le spectre d'absorption. Cependant il n'en est certainement pas ainsi dans la majorité des cas.

Expériences de MM. H et J. Becquerel et Kamerlingh Onnes. — Une relation assez nette de ce genre se présente toutefois pour les sels d'uranyle. Il existe, pour ces sels, une étroite connexité entre les bandes de leurs spectres d'absorption et

leurs bandes de phosphorescence (1). Dans ces deux genres de spectres, la loi de distribution des bandes est la même et les bandes de l'un des spectres paraît être la continuation des bandes de l'autre. Ils présentent même deux bandes communes.

Un abaissement de la température produit des changements correspondants dans l'un et l'autre spectre. Les bandes qui à la température ordinaire sont très diffuses se résolvent en un système de lignes multiples, à la température de l'air liquide.

Les auteurs ont étendu leurs investigations jusqu'à la température de l'hydrogène solide. Même à une température aussi basse, ni l'intensité de la phosphorescence, ni sa persistance ne sont altérées. Ces sels ne produisent pas la thermoluminescence.

Toutes ces circonstances montrent que la phosphorescence des sels d'urane est un phénomène très particulier qui se distingue de la phosphorescence des dissolutions solides. Dans ce dernier cas seulement, la phosphorescence est une propriété de la matière diluée ; c'est une propriété de la masse principale dans le cas des sels d'urane. Cette différence est essentielle et ne doit pas être perdue de vue.

Cas des dissolutions solides. — Dans le cas des dissolutions solides qui forment la classe la plus importante des corps solides phosphorescents, il ne paraît pas y avoir d'analogie manifeste entre l'absorption et la phosphorescence. Ces deux genres de spectres sont très différents pour un même corps. On sait que la région d'absorption est *grosso modo* plus réfrangible que la région de phosphorescence. M. Bruninghaus a remarqué que la coloration des phosphorescences différait toujours très peu de celle des composés du corps auquel la phosphorescence est attribuable dans une dissolution solide. Il en a conclu que les bandes de phosphorescence devaient s'intercaler entre les bandes d'absorption. La comparaison des tableaux de longueur d'onde des divers spectres

(1) E. Becquerel, *C. R.*, XL, *Ann. ch. ph.* (5), X, p. 5 ; H. Becquerel, *C. R.*, CI, 1885, p. 1252.



d'absorption et de phosphorescence que j'ai dressés pour les Terres Rares pures montre qu'il en est bien ainsi.

Toutefois, ainsi que M. J. Becquerel l'a montré tout récemment, les bandes de phosphorescence du rubis dus à la présence d'une trace de chrome, coïncident exactement avec les bandes d'absorption.

§ 43. — Etude expérimentale de la fluorescence

Excitation par la lumière. — Un grand nombre de solides sont seulement fluorescents à la température ordinaire.

Lorsque la lumière provoque l'illumination des liquides, ceux-ci cessent de luire quand cesse l'excitation. Les liquides sont seulement fluorescents. On ne connaît aucun cas où leur fluorescence soit accompagnée de persistance. Ils ne sont jamais thermoluminescents. On attribue ce fait à la grande mobilité des molécules dans les liquides.

Dans le cas où la fluorescence est vive, on peut l'observer en éclairant le corps avec une source de lumière quelconque.

Lorsque le corps fluorescent est transparent, il y a avantage à l'observer latéralement. L'illumination ne se manifeste souvent qu'au voisinage de la surface des corps que frappent les rayons d'excitation. Herschel a donné à cette illumination superficielle le nom de « diffusion épipolique ».

L'éclat des rayons d'excitation masque souvent les fluorescences faibles. Comme celles qui se manifestent dans la région visible du spectre sont plus spécialement provoquées par des radiations ultraviolettes, on doit utiliser de préférence pour l'excitation des sources riches en rayons de cette sorte. La lumière de l'arc, la flamme du magnésium ou l'étincelle jaillissant entre électrodes de métaux de la famille du zinc sont les sources de lumière excitatrice les plus fréquemment employées. Dans tous les dispositifs proposés pour observer les faibles fluorescences, les radiations les plus lumineuses sont éliminées. L'éclairage d'excitation comporte des radiations visibles de faible longueur d'onde (rayons

bleus ou violets), ou même exclusivement des radiations ultraviolettes.

Dans le premier cas, on peut se contenter d'interposer sur le trajet des rayons de la source un verre bleu. Dans le second, le verre bleu est insuffisant ; on superpose alors plusieurs verres colorés spéciaux de manière à absorber tous les rayons visibles. Dans ces conditions, le faisceau d'excitation ne renferme que les radiations ultraviolettes de longueurs d'onde relativement grandes, à cause de l'absorption propre du verre. Encore faut-il s'assurer que les verres colorés ne les absorbent pas elles-mêmes.

Stokes préconisait la superposition d'une solution de sulfate de cuivre ammoniacal et d'un verre jaune coloré à l'argent. On peut également disperser la lumière de la source au moyen d'un prisme et arrêter par un écran toutes les radiations visibles. De cette manière, le corps est éclairé seulement par des radiations ultraviolettes, et sa fluorescence visible devient manifeste, si faible soit-elle, dans une chambre obscure.

Parmi les substances fluorescentes, les plus renommées sont les solutions de sulfate de quinine, d'esculine, de fluorescéine et de rouge de Magdala, ainsi que certains échantillons de fluorine.

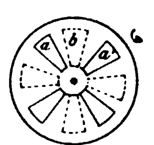
§ 44. — Etude expérimentale de la persistance

Excitation par la lumière. — Pour un grand nombre de solides fluorescents, on observe le phénomène de persistance. La substance luit un certain temps après que l'excitation a cessé. Cette persistance s'affaiblit progressivement ; elle est plus ou moins vive et dure plus ou moins de temps suivant les corps. Très fréquemment la couleur de la lumière varie pendant la persistance. Ces changements de coloration tiennent à ce que les différentes radiations émises par la substance phosphorescente ne s'affaiblissent ni ne disparaissent en même temps.

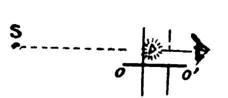
Alors que dans le cas de l'émission thermique les radiations disparaissent dans l'ordre de leurs réfrangibilités, dans le cas de la phosphorescence l'ordre de disparition est beaucoup plus complexe. Les radiations les plus lentes à disparaître sont fréquemment plus réfrangibles que celles dont la disparition est rapide.

Lorsque le phénomène de persistance se manifeste avec une durée suffisante, on peut aisément l'observer en exposant la matière phosphorescente aux radiations excitatrices d'une source intense. L'excitation étant produite dans une salle quelconque par l'un des deux opérateurs qu'exigent des expériences de ce genre, le corps phosphorescent est porté immédiatement dans une chambre obscure, où l'autre opérateur l'examine. Mais pour beaucoup de substances, la persistance ne peut être observée que pendant un temps très court. Pour ce genre d'observations, la méthode précédente cesse de convenir. On fait alors usage d'appareils spéciaux connus sous le nom de phosphoroscopes.

Phosphoroscope de E. Becquerel. — L'organe essentiel de cet appareil se compose de deux disques solidaires de même diamètre et d'axe commun. Ces disques sont percés de fenêtres identiques en nombre égal et symétriquement distribuées par rapport au centre. Mais ces fenêtres ne se correspondent pas, de sorte qu'en interposant ces disques entre l'œil et la source de lumière, celle-ci ne peut être vue.



La substance à étudier est placée entre les deux disques. Lorsque l'on fait tourner les disques, elle reçoit de la lumière. De cette manière, on observe la persistance sans être gêné par les rayons d'excitation. On peut déterminer la durée de la persistance sensible en faisant tourner le disque avec une vitesse convenable. Pour une vitesse de rotation suffisamment rapide, on voit aisément le corps lumineux. On diminue ensuite la vitesse de rotation jusqu'à ce que la lueur cesse d'être perceptible. A cette limite, la durée de la persistance sensible est égale au temps



pendant lequel l'espace *b* compris entre les fenêtres *a* et *a* masque la substance au rayon de la source ainsi qu'au rayon visuel de l'observateur.

L'espace *b* correspondant à une fraction connue de la circonférence, il est facile de calculer la durée de la persistance si l'on connaît la vitesse de rotation des disques. Des persistances d'un cent-millième de seconde peuvent être décelées.

Le phosphoroscope de Becquerel se prête aux observations spectroscopiques. Lorsque les différentes radiations de phosphorescence ont des vitesses de disparition inégales, on observe, par des rotations plus ou moins rapides des disques, les variations spectrales correspondantes.

Phosphoroscope de Kester. — Le phosphoroscope de Kester convient spécialement à l'étude des variations spectrales dues aux différences de vitesse de disparition des bandes. Il permet aussi d'observer l'influence des différentes radiations excitatrices.

L'organe principal de l'appareil est un cylindre rotatif à la surface duquel se trouve uniformément répartie la substance à étudier. Un spectre étant projeté sur cette surface on observe la phosphorescence sur le côté opposé du cylindre. Ces observations peuvent être faites par l'intermédiaire d'un spectroscope ou même d'un spectrophotomètre.

Thermo-luminescence. — Le procédé le plus communément employé pour observer la thermo-phosphorescence consiste à placer la substance sur une plaque métallique chauffée dont on peut régler la température.

On observe ainsi que plus la température est élevée, plus la thermo-luminescence est vive et de plus courte durée.

Il arrive souvent qu'à différentes températures, la même substance émet des phosphorescences différentes. Le dégagement de lumière peut être alors comparé à une distillation fractionnée. L'idée de phosphorescences plus ou moins volatiles est très ancienne et a été énoncée par Scheele qui étudia la thermo-luminescence des fluorines. Cette idée était conforme aux doctrines scientifiques de son temps.



La thermo-luminescence paraît être une propriété des seules dissolutions solides.

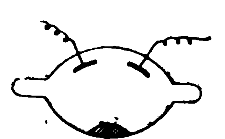
§ 45. — Excitation électrique

La plupart des substances phosphorescentes s'illuminent brillamment à l'intérieur d'un tube de Geissler traversé par la décharge. On utilise dans ce but des tubes cylindriques horizontaux.

La lumière ultra-violette émise par le gaz à laquelle la substance est directement exposée est considérée comme la cause principale de l'excitation : il est toutefois probable que l'excitation est alors très complexe.

Excitation dans les tubes de Crookes. — Rayons cathodiques. — En 1869 Hittorf découvrait les rayons cathodiques en remarquant la fluorescence verte que prend le verre en face de la cathode, sous l'influence de la décharge aux très basses pressions. Mais c'est W. Crookes qui reprenant en 1883 l'étude de ce phénomène attira sur lui l'attention. Il fit varier les substances exposées aux rayons cathodiques. Avec certaines d'entre elles, il obtint des effets lumineux remarquables.

Le tube dont il fit usage est représenté dans la figure.

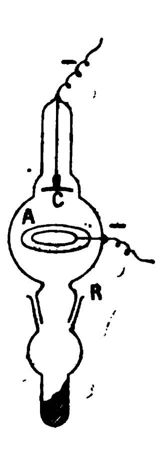


C'est une ampoule ovoïde dans laquelle on introduit la substance à examiner. Les deux électrodes constitués par de petits plateaux d'aluminium sont indistinctement tournées vers la matière. Le tube est relié à la trompe à mercure. A un haut degré de vide, la matière s'illumine sous l'influence de la décharge de la bobine d'induction.

A cette époque, la véritable nature des rayons cathodiques était encore inconnue. Elle ne fut établie d'une manière définitive que par les recherches de J. Perrin. Aussi la forme des tubes employés par Crookes n'étant ni la plus favorable, ni la

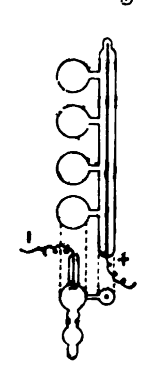
plus pratique, l'avons-nous complètement modifié, J. Perrin et moi.

Le tube est formé de deux pièces réunies par un rodage R. La partie supérieure du tube qui porte la cathode C et l'anode A est fixée à demeure sur la trompe. La partie inférieure du tube est mobile. On y place la substance à essayer. Ce tube peut être nettoyé aisément et sert indéfiniment.



L'anode qui pourrait être placée n'importe où à l'intérieur du tube et être de forme quelconque, affecte dans ce tube la forme d'un anneau normal au faisceau de rayons cathodiques et dont le centre passe par l'axe du tube. Cet anneau a l'avantage de limiter le faisceau cathodique, de sorte qu'aucun rayon ne peut frapper le rodage R et par conséquent ne peut l'échauffer pendant le passage de la décharge. Avec des tubes de cette forme, les gaz résiduels ne s'illuminent guère qu'entre l'anode et la cathode. Ils ne peuvent donc gêner les observations en superposant leur spectre à celui des substances phosphorescentes.

Pour comparer les spectres de différentes substances, il y a avantage à faire des rampes de tubes. Chaque tube possède sa cathode qui fait face à la matière, mais tous les tubes ont une anode unique constituée par un gros fil d'aluminium placé dans l'axe du tube collecteur. La figure ci-contre qui représente une rampe de ce genre en plan et en élévation me dispensera d'une description plus détaillée.



Tous les tubes étant sensiblement identiques, on obtient un régime de décharge analogue pour chacun d'eux lorsqu'on réunit ensemble toutes les cathodes. Il est en effet nécessaire que cette condition soit réalisée si l'on veut faire fructueusement des comparaisons où non seulement interviennent les longueurs d'onde des bandes, mais encore leur intensité.

Pour éviter l'échauffement des rodages, le faisceau cathodique est limité par un étranglement du verre situé au-dessus de chacun d'eux.

Au lieu de tubes à rodages, on peut faire des tubes d'une seule pièce, ce qui permet de revenir sur les observations précédentes sans perte de temps.

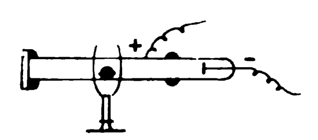
Pour observer les phosphorescences ultra-violettes, j'ai fait usage de tubes en deux parties; mais la pièce mobile porte une fenêtre obturée par une lame de quartz.

Avec les tubes qui viennent d'être décrits, les très fortes décharges ne conviennent que dans le cas où ces tubes sont de grandes dimensions. L'emploi de condensateurs n'a d'avantages que si le vide est insuffisant. Toutefois lorsque le vide est très élevé et que les décharges deviennent dures, on peut éviter un échauffement trop considérable des préparations par l'addition de condensateurs; sans condensateurs on voit quelquefois la matière rougir sous l'influence de la chaleur produite par le bombardement cathodique.

Il est toujours utile et souvent nécessaire de mettre une étincelle de longueur réglable dans le circuit de la décharge. Ce réglage a une influence notable sur l'éclat des phosphorescences. En formant soupape, cette étincelle rend les décharges plus brusques et les préparations deviennent plus lumineuses,

Les vides poussés très loin donnent souvent des phosphorescences beaucoup moins vives que des vides modérés. Si l'on accroit l'intensité de la décharge, il arrive souvent que l'éclat, au lieu d'augmenter, diminue,

Phosphorescence cathodique des vapeurs denses. — Wood a étudié la phosphorescence de la vapeur de sodium sous l'action des rayons cathodiques. Un tube de fer sert d'anode. A l'une de ses extrémités se trouve un tube de verre qui porte la cathode et à l'autre une lame de quartz.



Le vide étant fait dans l'appareil, le sodium placé dans le tube de fer est ensuite légèrement chauffé par un bec de Bun-

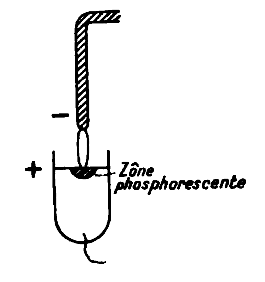
sen. Les rayons cathodiques illuminent la vapeur métallique.

La phosphorescence diffère peu de celle qui est produite par la lumière blanche.

§ 46. — Phosphorescence cathodique des liquides

Spectres de renversement. — En 1885, M. Lecoq de Boisbaudran a montré que si l'on fait jaillir une étincelle aussi courte que possible entre certaines solutions aqueuses et une électrode métallique, on observe que tout autour du point où jaillit l'étincelle, le liquide s'illumine. Ce phénomène est particulièrement net lorsque le liquide est relié au pôle positif de la bobine d'induction.

On a vu que pour observer les spectres d'étincelle des corps dissous, la liqueur devait être reliée au pôle négatif de la bobine. Pour observer le phénomène de M. Lecoq de Boisbaudran, le sens de l'étincelle doit donc être renversé. Les spectres que l'on observe en braquant le spectroscope sur la portion de liquide illuminée par l'étincelle renversée ont reçu, pour cette raison, le nom de spectres de renversement. Ces phosphorescences sont attribuables à l'action des rayons cathodiques émanés de la cathode.



Parmi les substances qui donnent des spectres de renversement figurent certaines terres rares. Quelle que soit la nature du sel de terbium, par exemple, contenu dans une dissolution, le spectre de renversement est sensiblement le même.

Il en est de ces spectres comme des spectres d'absorption : en solutions suffisamment diluées, les nitrates, chlorures, sulfates, etc., donnent des spectres identiques. Il y a donc lieu de les attribuer aux ions positifs.

Dans les dissolutions assez concentrées ou très acides, la dissociation électrolytique cesse d'être complète. Au spectre des ions libres s'ajoute le spectre des molécules entières. Ces derniers spectres diffèrent d'un sel à l'autre, mais les diffé-

rences sont légères. Les spectres des molécules entières diffèrent aussi du spectre des ions libres ; mais les bandes occupent sensiblement les mêmes positions dans l'échelle des longueurs d'onde. La physionomie de chaque bande est seulement modifiée ; parfois quelques bandes nouvelles apparaissent ; certaines d'entre elles augmentent ou diminuent d'éclat.

Il semble donc légitime d'attribuer encore ces spectres aux ions positifs, simples ou complexes, enchaînés dans les molécules non dissociées.

Toute cause qui, dans une solution aqueuse, peut faire rétrograder le degré de dissociation du sel actif, fait superposer au spectre des ions libres celui des molécules entières. Cette théorie interprète bien les variations spectrales que l'on observe en ajoutant aux dissolutions étudiées un corps acide ou neutre, ayant un ion connu avec le sel dissous.

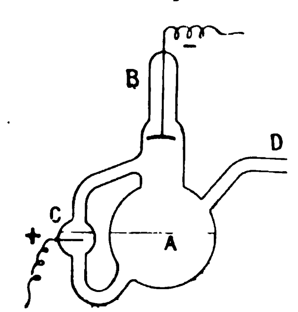
Au dissolvant eau, nous avons substitué, J. Perrin et moi, le dissolvant acide sulfurique concentré qui ionise les sulfates à peu près comme l'eau. Nos expériences ont porté sur le sulfate de terbium.

Ces dissolutions donnent le même spectre que les dissolutions aqueuses.

Nous avons exposé ensuite ces solutions sulfuriques à l'action des rayons cathodiques, et nous avons encore observé le même spectre.

Pour réaliser cette expérience, nous avons fait usage du tube représenté dans la figure ci-dessous.

Il se compose d'une ampoule A surmontée d'un tube B portant la cathode. La partie inférieure de l'ampoule est réunie au tube B par un tube C. Le tube C porte un renflement par lequel pénètre l'anode constituée par un simple fil de platine.



La tubulure D permet d'introduire l'acide sulfurique terbifère dans l'ampoule et ultérieurement de faire le

vide dans l'appareil en réunissant cette tubulure à la trompe à mercure.

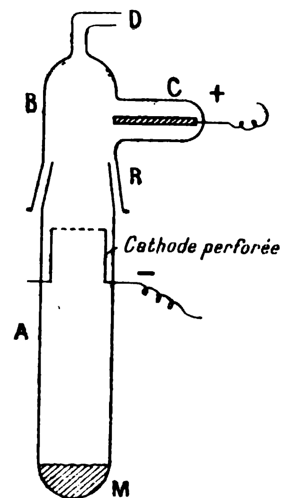
Au point où jaillit l'étincelle entre la cathode et la solution, le liquide s'illumine en vert; mais sous pression réduite l'illumination s'étend sur une surface beaucoup plus grande que dans l'expérience de M. Lecoq de Boisbaudran.

A mesure que la pression diminue, la zone de phosphorescence augmente d'étendue. Si l'on incline le tube de manière que l'anode cesse de plonger dans l'acide sulfurique le liquide reste illuminé à partir d'un certain degré de vide,

Cette expérience montre que le phénomène est dû à l'action des rayons cathodiques. Il montre en outre que, dans les dissolutions, la phosphorescence est caractéristique des ions du sel dissous, que ceux-ci soient libres ou même enchaînés dans la molécule saline.

Rayons de Goldstein. — Les rayons de Goldsteinprovoquent la phosphorescence des solides au même titre que les rayons cathodiques.

Les expériences peuvent être réalisées au moyen de l'appareil que représente la figure ci-contre.



Il se compose d'un tube en deux pièces A et B réunies par un rodage R. Le tube supérieur B porte l'anode C et un tube D que l'on soude sur la trompe à mercure. Le tube inférieur A porte la cathode et renferme la matière M.

La cathode est percée de trous qui laissent passer les rayons de Goldstein qui se forment à faible distance de la surface de la cathode qui est tournée vers l'anode.

Cette cathode est montée sur un tube métallique qui repose sur une pièce métallique reliée au pôle négatif de la bobine. Cette disposition permet d'enlever la cathode aisément quand on veut nettoyer le tube (J. Perrin et G. Urbain).

Le faisceau de rayons de Goldstein qui vient frapper la substance est en général souillé de rayons cathodiques. On les sépare en approchant du tube un fort aimant qui dévie et rejette les rayons cathodiques en deçà de la matière sans dévier sensiblement les rayons de Goldstein. On peut alors observer l'effet dû exclusivement à ces derniers.

§ 47. — Phosphorescence des dissolutions solides

On constate que la plupart des substances phosphorescentes perdent cette propriété à mesure qu'on les purifie (Lecoq de Boisbaudran). Il semble bien alors qu'aucun de ces corps n'est phosphorescent à l'état de pureté. Tels sont les oxydes et les sulfures alcalino-terreux, et d'une manière générale les oxydes terreux blancs ou faiblement colorés et la plupart de leurs dérivés, chlorures, sulfates, phosphates, etc.

Quand un oxyde est phosphorescent, ses dérivés le sont généralement aussi. Tous les dérivés d'un même corps phosphorescent donnent des spectres sinon identiques, du moins sensiblement semblables. Il y a des déplacements de bandes parfois très sensibles d'ailleurs, mais le groupement des principales bandes reste le même. Certaines bandes peuvent se dédoubler ou même se compliquer davantage, mais la physionomie générale du spectre est conservée. Un changement d'état allotropique entraîne également un changement sensible dans le spectre (G. Urbain).

Le fait que la purification fait disparaître la phosphorescence montre bien que de telles substances phosphorescentes sont des mélanges. Lecoq de Boisbaudran a proposé de les désigner du nom de dissolutions solides.

L'expérience montre que la phosphorescence est caractéristique du corps dissous pour lequel M. Bruninghaus a récemment proposé le nom de phosphorogène.

Le phosphorogène existe généralement en très faible quantité dans les mélanges très phosphorescents. Lamasse princi-

pale sert *à diluer* le phosphorogène car la phosphorescence de tels corps est une propriété de la matière diluée.

Expériences de G. Urbain et Bruninghaus. — Pour chaque mélange binaire il existe une concentration pour laquelle la phosphorescence présente son éclat maximum.

Pour vérifier cette proposition il était nécessaire de préparer à l'état de pureté deux corps dont l'un devait fonctionner comme diluant et l'autre comme phosphorogène.

La chaux a été choisie comme diluant.

Il n'y a pas de sels de calcium chimiquement purs qui ne renferment des traces de manganèse. Ces traces trop faibles pour être révélées par les réactifs chimiques, qui dans ce cas particulier sont cependant très sensibles, sont suffisantes pour communiquer à la chaux extraite de ces sels, une belle phosphorescence rose, sous l'action des rayons cathodiques.

Il a fallu trois mois de cristallisations journalières de nitrate dans l'acide nitrique pour obtenir de la chaux « cathodiquement » pure. Les cristaux les moins solubles sont les plus purs.

L'addition d'une trace de manganèse communique à cette chaux la propriété d'émettre une phosphorescence qui varie de l'orangé vif au rose pâle suivant les proportions (Lecoq de Boisbaudran).

Les mélanges doivent être faits par voie chimique. Les solutions aqueuses des nitrates étaient mélangées, puis précipités par addition d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque. Les carbonates filtrés, lavés et séchés étaient ensuite transformés en oxydes par calcination.

Les divers mélanges étaient comparés en les plaçant dans les tubes successifs d'une longue rampe de manière à exciter leur phosphorescence dans des conditions aussi semblables que possible.

18 mélanges dont les proportions relatives variaient régulièrement de 0 à 100 0/0 ont été examinés de la sorte.

Sous l'action des rayons cathodiques les fractions centrales brillaient d'un vif éclat alors que les tubes extrêmes demeuraient obscurs.



Dans le cas du système manganèse-chaux [(Ca — Mn) O.] l'optimum de phosphorescence correspond sensiblement aux proportions $\frac{CaO}{MnO} = \frac{99.5}{0,5}$.

Dans le cas des terres rares diluées dans la chaux l'optimum de chaque mélange binaire correspond à 1 o/o environ de terres rares.

L'optimum correspond à environ 0,1 o/o dans le cas du système alumine-chrome (phosphorescence des rubis).

Les corps usuels — manganèse, chrome, cuivre, etc... — donnent des spectres de phosphorescence composés d'une, plus rarement de deux ou trois bandes très diffuses, très larges et très difficiles à répérer.

Avec les terres rares, on obtient au contraire de véritables spectres de lignes, si riches, si variés et si lumineux qu'il fut possible de fonder sur leur observation une méthode complète d'analyse des terres rares (G. Urbain).

Variations des spectres de fluorescence des systèmes binaires. Phénomène de dilution. — Lorsqu'on mélange un phosphorogène et un diluant en différentes proportions, on observe en général que les différents mélanges présentent des phosphorescences dont la coloration varie légèrement d'un terme à l'autre à mesure que la dilution du phosphorogène augmente.

A mesure que décroît la proportion de phosphorogène les bandes disparaissent, mais avec des vitesses différentes qui ne dépendent pas nécessairement de leur intensité relative. On observe parfois des bandes faibles qui sont plus persistantes que des bandes fortes. Tout se passe comme si le spectre résultait de la superposition de plusieurs spectres plus simples dont les sensibilités seraient différentes. D'une manière générale celui de ces spectres qui, en gros, occupe la région spectrale la plus réfrangible est le plus persistant quand la phosphorescence décroît par défaut de phosphorogène ; celui de ces spectres qui, de même, en gros, occupe la région spectrale la moins réfrangible est le plus persistant quand la phosphorescence décroît par excès de phosphorogène.

Ces variations spectrales entraînent des changements progressifs de la coloration des phosphorescences. Plus le phosphorogène est dilué, plus la coloration a de tendance à virer vers les bleus ou les violets ; plus le phosphorogène est abondant plus la coloration a de tendance à virer dans le sens des jaunes et des rouges.

De telles variations s'observent avec des corps purs, c'est-à-dire avec des éléments qui, pris individuellement, ont des poids atomiques, ainsi que des spectres d'arc ou d'étincelle invariables.

Il serait certainement aisé de construire sur ce phénomène une théorie de complexité atomique de bien des éléments considérés comme simples et définis. Cette tentative a été faite par Crookes, a une époque ou les phénomènes de phosphorescence étaient encore mal connus. Ce savant qui n'avait pas reproduit ces phénomènes avec des corps purs, mais qui les avait observés en fractionnant des mélanges, avait admis que les éléments phosphorescents sont des mélanges et n'était pas éloigné de croire que chaque bande représentait un élément. C'est ce qu'il a appelé la théorie des meta-éléments. Il est plus simple et plus conforme aux faits d'admettre que le spectre de phosphorescence d'un élément ne se comporte pas nécessairement comme un bloc, mais comme un ensemble de parties qui prédominent tour à tour, suivant la teneur du phosphorogène dans le système phosphorescent (G. Urbain). On a vu que le même phénomène existe pour les spectres d'étincelle, dans lesquels un corps à l'état de traces ne se manifeste plus que par les quelques raies que M. de Gramont a appelé les raies ultimes.

Le phénomène de dilution montre ainsi que les raies d'un spectre de phosphorescence appartiennent à différentes séries qui prédominent tour à tour, à mesure que la composition du mélange phosphorescent binaire varie.

Ce phénomène s'observe très nettement dans les fluorines naturelles qui renferment toutes des terres rares à l'état de traces. Le spectre ultra-violet dû au gadolinium est particu-

lièrement sensible et présente des raies dont l'intensité diffère nettement d'un échantillon à l'autre.

D'ailleurs, le même échantillon de fluorine présente des différences du même ordre suivant qu'on excite sa phosphorescence ultra-violette soit par de la lumière, soit par des rayons cathodiques.

Loi de l'optimum. — Les variations de coloration que présentent les mélanges phosphorescents binaires compliquent, dans une certaine mesure, le phénomène fondamental de la phosphorescence. Si la coloration restait constante, on pourrait considérer la loi de l'optimum, telle qu'elle a été énoncée plus haut, comme rigoureuse. Elle ne peut être considérée que comme une loi approchée, la coloration étant variable.

La loi de l'optimum devient beaucoup plus précise, si au lieu de l'appliquer aux phosphorescences globales, on l'applique à chaque radiation isolément. Si l'on ajoute que les optima individuels de chaque bande ne coïncident pas nécessairement, la loi sera entièrement précisée. On peut donc l'énoncer de la façon suivante :

Dans tout système phosphorescent binaire dont on fait varier les teneurs relatives en phosphorogène et en diluant, on constate :

1° Que chaque bande de phosphorescence passe par un optimum ;

2° Que les optima des différentes bandes ne coïncident pas nécessairement bien qu'elles correspondent toujours à des proportions relativement faibles du phosphorogène (G. Urbain).

Phosphorescence des systèmes ternaires. — 1° *Phénomène de substitution de diluant.* — Quand on ajoute un diluant auxiliaire à un mélange phosphorescent binaire donnant le maximum de lumière, on forme un système ternaire dont la phosphorescence est généralement affaiblie. Souvent la coloration change et le spectre primitif se modifie.

On constate alors que le spectre de ce système ternaire est dû à la superposition du spectre primitif, au spectre du phosphorogène dans le deuxième diluant ajouté. Ce deuxième

diluant peut même dans certains cas se substituer entièrement au premier (G. Urbain et C. Scal).

2° *Phosphorescence due à deux phosphorogènes dans un diluant unique.* — On observe la superposition des spectres de chacun des phosphorogènes dans le diluant. Les modifications que présentent chacun des spectres sont légères : les bandes conservent leurs longueurs d'onde, et leurs intensités relatives changent peu, quoique les variations soient sensibles.

D'autre part, les fluorescences individuelles s'affaissent en général. C'est la loi du plus fort qui paraît régir le phénomène. Le phosphorogène le plus actif est très peu influencé par le phosphorogène le moins actif, mais ce dernier est presque complètement paralysé. La grandeur de cette action mutuelle dépend beaucoup de la proportion des mélanges.

Lorsque l'on fait varier cette proportion, on observe que la loi de l'optimum se vérifie individuellement pour chaque phosphorogène, et que la phosphorescence du plus faible est affaiblie dans un rapport qui dépend de la proportion de l'autre dans le mélange (G. Urbain et C. Scal).

Enfin on observe en outre de légères variations spectrales attribuables au phénomène de dilution.

Les oxydes colorés affaiblissent toujours les phosphorescences, mais cette action est moins sensible que celle qui résulte du degré d'activité des différents phosphorogènes.

Transformations chimiques d'un système phosphorescent. — Dans tout système notablement phosphorescent, le diluant constitue la masse principale (Lecoq de Boisbaudran). Supposons, pour préciser les idées, que le diluant soit de la chaux rendue phosphorescente par 0,5 o/o de manganèse. Nous pourrons faire subir à cette chaux impure de multiples transformations chimiquessans altérer la proportion de manganèse qu'elle renferme. Un très grand nombre de dérivés seront eux-mêmes phosphorescents. Ce sera le cas pour la plupart des sels simples anhydres. Ainsi le pouvoir phosphorescent que le manganèse communique à la chaux se maintient dans la plupart des sels que cette chaux peut ensuite former. Le spectre de phospho-

rescence émis par ces divers dérivés présente la même physionomie générale. Dans ce cas particulier il est constamment formé d'une seule bande large et diffuse, orangée dans le cas de l'oxyde, verte dans le cas du sulfate. Il n'y a pas de relation bien nette entre le poids moléculaire du composé et la position des bandes dans l'échelle spectrale.

Dans le cas où le phosphorogène est une terre rare, on retrouve encore d'un composé à l'autre une correspondance manifeste entre les groupes de bandes, mais ces groupes diffèrent fréquemment par le nombre et la distribution des bandes.

M. Bruninghaus a trouvé que pour les différents dérivés d'un même système phosphorescent, l'optimum lumineux correspondait toujours à la même proportion relative du phosphorogène et du diluant pris à l'état d'oxydes.

Conditions nécessaires pour qu'un corps puisse fonctionner comme diluant. — Les diluants ne sont jamais de bons conducteurs de l'électricité. Les substances à éclat métallique, ou même les substances très colorées ne fonctionnent jamais comme diluants. Toutefois, un corps coloré peut fonctionner comme diluant quand sa région spectrale d'absorption est très éloignée de la région où le phosphorogène peut émettre de la lumière. C'est ainsi que dans la série des terres rares les seuls corps qui peuvent fonctionner comme diluants (pour les corps qui, comme le praséodyme, le samarium, l'europium, le dysprosium, le terbium et l'erbium émettent des phosphorescences visibles) sont : le lanthane, le gadolinium et l'yttrium, qui ne donnent pas de spectre d'absorption, du moins au voisinage de la région où se manifeste la phosphorescence visible, car les composés du gadolinium absorbent la lumière au voisinage de $\lambda = 3000$ U. A.

Les corps paramagnétiques paraissent être de bons phosphorogènes.

Optima de persistance. — La persistance dépend, comme l'éclat de la fluorescence, des proportions relatives des constituants du mélange phosphorescent, mais la composition pour

laquelle la persistance est de plus longue durée n'est pas nécessairement celle qui correspond au maximum d'éclat.

Les intensités relatives des raies spectrales diffèrent parfois suivant que la phosphorescence est provoquée par la lumière ou par les rayons cathodiques, la durée des persistances diffère en conséquence dans l'un et l'autre cas.

Thermoluminescence et persistance des systèmes complexes. — Dans un système contenant plusieurs phosphorogènes, les phénomènes de persistance et de thermoluminescence dépendent de la façon dont chaque phosphorogène se comporte dans le diluant commun. Si l'on ajoute que les diverses bandes dues à un même phosphorogène peuvent se comporter très différemment, à l'un ou à l'autre point de vue, on conçoit que la variété des colorations qui peuvent être observées successivement, soit à température constante (persistance), soit à température variable (thermoluminescence), présentent généralement une grande variété.

Dans un système renfermant un seul phosphorogène et plusieurs diluants, on peut observer de même — quant à la persistance et à la thermoluminescence — la superposition des effets dus à l'action du phosphorogène dans chacun de ses diluants.

Il en est enfin de même si le système complexe renferme à la fois plusieurs phosphorogènes et plusieurs diluants.

Mélanges ternaires dans lesquels l'un des constituants joue le rôle d' « addition fusible ». — Il existe un grand nombre de systèmes phosphorescents dans lesquels, outre la présence du diluant qui forme toujours la masse principale et du phosphorogène, toujours en petite quantité, il existe nécessairement, pour que le mélange soit lumineux, une troisième substance désignée récemment par Lenard et Klatt d' « addition fusible ». Tel est le cas des sulfures alcalino-terreux vis-à-vis desquels la plupart des métaux lourds peuvent jouer le rôle de phosphorogènes, à la condition d'ajouter au mélange quelques centièmes d'un sel alcalin fusible. Verneuil est le premier qui ait attiré l'attention sur ce point. Lecoq de Boisbaudran montra ensuite que la phosphorescence du chrome

et de ses homologues dans l'alumine ou la galline est beaucoup plus brillante en présence de petites quantités d'alcalis. De tels mélanges doivent être calcinés à très haute température, et suffisamment longtemps, afin de les rendre parfaitement homogènes.

Ces résultats ont été développés par Lenard et Klatt dans l'étude très complète qu'ils ont faite de la photoluminescence des sulfures alcalino-terreux.

§ 48. — Triboluminescence

Il y a peu de temps que l'on sait préparer des substances fortement triboluminescentes. M. Karl (1) a réussi à préparer toute une classe de ces corps à base de sulfure de zinc en chauffant vers 1200° des mélanges de cette substance avec des proportions comprises entre 1/10 et 1/15 de son poids de matières très diverses, telles que nitrate de manganèse, acides silicique, stannique, titanique, zircone, terres rares, etc.

Plus récemment (2) le même auteur montra que la triboluminescence est une propriété assez générale des solides.

Le phénomène exige encore, pour se produire, la coexistence d'un diluant et d'un corps actif (triboluminogène).

Les corps purs ne sont probablement jamais triboluminescents. Un système triboluminescent conserve presque toujours sa propriété lorsqu'on l'engage sous des formes chimiques diverses. C'est ainsi que l'oxyde de zinc manganésifère triboluminescent donne encore des produits capables de produire ce phénomène quand on le transforme en nitrate ou en sulfate.

Il existe de même un optimum d'éclat pour chaque système de constituants.

(1) *C. R.* 22 avril 1907.
(2) *C. R.* 25 mai 1908.

Systèmes	Optima
TuO^3—ZnS	$\frac{1}{1000}$ de Tu
(MnZn)S	$\frac{1}{800}$ de Mn
(BaZn)S	$\frac{1}{700}$ de Ba
(PbZn)S	$\frac{1}{500}$ de Pb
(UZn)S	$\frac{1}{200}$ de U

Les optima de phosphorescence cathodique correspondent, pour les mêmes mélanges, à des proportions tout à fait différentes.

La coloration de la lumière émise dépend du diluant et du triboluminogène, elle diffère souvent de la phosphorescence cathodique des mêmes mélanges.

En résumé, la triboluminescence doit être rapprochée de la phosphorescence des dissolutions solides. Elle suit des lois analogues.

§ 49. — Phosphorescence des corps organiques

Relations entre la phosphorescence et la constitution des corps organiques.—Il semble bien que l'on doive distinguer deux sortes de phosphorescences pour les corps organiques comme pour les corps minéraux. Certains corps organiques paraissent être phosphorescents par eux-mêmes, à la manière des sels d'uranyle mais la plupart ne doivent cette propriété qu'à des impuretés qui les accompagnent.

A cette dernière catégorie de phénomènes, il faut rattacher, par exemple, la fluorescence de la fluorescéine dans l'eau et celle du benzène dans l'alcool. La sensibilité de ces réactions de phosphorescence est considérable. Spring (1) a montré que

(1) Acad. Roy. de Belgique. *Bull. Cl. Sc.*, 201 (1905).

10^{-15} grammes de fluorescéine dans l'eau émet encore une fluorescence décelable.

Stark et Meyer (1) ont indiqué qu'une solution alcoolique de benzène au $\frac{4}{10.000}$, excitée par un arc au mercure, donne une fluorescence ultra-violette intense, composée de quatre bandes comprises entre $\lambda = 3.100$ et $\lambda = 2.670$.

D'autre part, l'anthracène serait phosphorescent par lui-même (Stark et Meyer), car il possède cette propriété quelles que soient les purifications auxquelles ce corps a été soumis. Il faut remarquer toutefois que l'anthracène se polymérise à la lumière.

A cette catégorie de corps, il semble qu'il faille rattacher l'α-naphtyl-pipéridine, le tétraméthyl-érythrène, le sulfate de 1-3-6-triamino-phénoxozonium.

On conçoit que des recherches sur un pareil sujet soient des plus délicates et qu'il soit difficile de mettre un peu d'ordre dans les documents que l'on possède actuellement.

Il ne semble pas douteux que, d'une manière générale, les corps de la série aromatique jouissent à un plus haut degré que les corps de la série grasse de la propriété d'être phosphorescents.

Si, comme on le suppose d'ordinaire, il existe entre l'absorption et la phosphorescence d'étroites relations, cette règle s'explique par la présence de bandes d'absorption dans les composés de la série aromatique et l'absence d'absorption (si ce n'est aux extrémités des spectres) des corps de la série grasse.

Meyer (2) admet que le pouvoir de phosphorescence caractérise la présence d'anneaux aromatiques (Pyrone, Azine) qu'il appelle *fluorophores*. Un fluorophore n'est fluorescent que si un certain nombre d'atomes d'hydrogène sont remplacés par des complexes atomiques tels que le benzol.

Cette théorie se rapporte à des dissolutions diluées des fluorophores dans un dissolvant approprié, tel que l'eau, l'alcool, l'éther, etc.

(1) *Phys. Z. 8*, 81 (1907) et *8*, 250 (1907).
(2) *Loc. cit.*

Kaufmann (1) qui a étudié la fluorescence des vapeurs sous l'influence d'un champ de Tesla, et sous l'influence du radium, aboutit à des conclusions semblables. Il appelle *luminophores* des groupes d'anneaux aromatiques semblables aux fluorophores de Meyer, et il appelle *fluorogènes* les complexes atomiques tels que le benzol et qui sont nécessaires à la fluorescence. Le luminophore (fluorophore) contient en général six anneaux benzéniques.

Il y a d'ailleurs une analogie étroite entre ces phénomènes et ceux de l'absorption : les fluorogènes jouant dans l'absorption le rôle de chromophores.

La présence de certains groupements appelés auxochromes exaltent la phosphorescence comme elle exalte l'absorption.

La fluorescence varie nécessairement avec la position relative des auxochromes et des fluorogènes sur les luminophores. Des isomères présentent des fluorescences différentes.

La présence des halogènes dans la molécule diminue la fluorescence.

Tous ces résultats se rapportent exclusivement à la partie visible du spectre seulement; il serait sans doute téméraire de les généraliser. D'ailleurs dans un travail plus récent Stark et Meyer (2) ayant porté leurs investigations sur le spectre ultraviolet, ont trouvé que le benzol, la naphtaline, l'anthracène, le phénanthrène, la résorcine, l'hydroquinone, le benzophénone, l'acide phtalique, la phénolphtaléine, etc, sont fluorescents.

Il résulte de là que la présence des groupes antérieurement désignés du nom de fluorophores ne serait nécessaire que pour les phosphorescences visibles. En réalité tout anneau benzénique jouit de cette propriété pour une région ou une autre du spectre ; et il est vraisemblable qu'il existe entre la constitution et la phosphorescence des corps organiques, des relations analogues à celles qui existent entre la constitution et

(1) *Ber. Ch. Gesell.*, *33*, 1725 (1900) ; *34*, 682 (1901) ; *35*, 3668 (1902) ; *36*, 561 (1903) ; *37*. 2946 (1904). *Z. Phys. Ch.*, *55*, 547 (1906). *Ber. Ch. Gesell.*, *40*, 838 et 2338 (1907).

(2) *Loc. cit.*

l'absorption. Il semble de même probable que la phosphorescence des corps organiques est plus spécialement une propriété de la matière diluée. Les recherches toutes récentes de M. de Kowalsky paraissent le prouver.

La loi de l'optimum est applicable aux solutions des phosphorogènes organiques. — C'est Stockes qui paraît avoir signalé le premier que la fluorescence des corps organiques en solution passe par un maximum quand on diminue la concentration.

Lommel (1) a signalé ensuite que la coloration de la fluorescence des corps organiques change quand on fait varier la dilution.

Relation entre l'absorption et la phosphorescence des corps organiques. — Nichols et Merritt (2) ont étudié l'influence de l'absorption sur la position du maximum de fluorescence dans le spectre. Leurs résultats sont résumés dans la figure ci-contre.

La courbe A représente l'intensité de la lumière transmise par la solution; la courbe B, l'intensité de la lumière de fluorescence. Les courbes en pointillés donnent les résultats obtenus avec des solutions plus concentrées.

Ces courbes montrent :

1° Que l'intensité maxima du spectre de fluorescence ne coïncide pas avec le maximum du spectre d'absorption. La bande de fluorescence est nettement au bord le moins réfrangible de la bande d'absorption ;

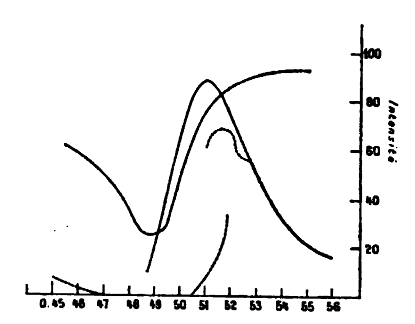
2° Que, lorsque la concentration augmente, l'allure générale des courbes reste la même. Le maximum de la bande de fluorescence est, ainsi que celui de la bande d'absorption, légèrement déplacé vers le rouge.

Ces résultats, qui se rapportent à la fluorescéine, avaient déjà été signalés par Strenger (3).

Wick (4) a obtenu avec la résorcine des résultats différents :

(1) *Pogg. Ann. 160*, 76 (1875).
(2) *Phys. Rev.*, *18*, 412 (1904).
(3) *Wied Ann* , *38*, 201 (1886).
(4) *Phys. Rev* , *24*, 371 (1907).

la position du maximum de fluorescence est pour ce corps indépendante de la concentration.



Influence du dissolvant. — Comme les bandes de fluorescence sont, d'une manière générale, voisines des bandes d'apsorption, il semblerait que les règles établies pour l'absorption des solutions seraient également valables pour la fluorescence des corps organiques.

La règle de Kundt, d'après laquelle une bande d'aborption est d'autant plus déplacée vers le rouge que le pouvoir réfringent du dissolvant est plus grand est, d'après les recherches de Strenger, puis de Kaufmann et Beisswenger (1), valable en gros. Mais les exceptions sont nombreuses.

Wiedemann et Schmidt (2) ont observé que, pour beaucoup de corps, la couleur de la fluorescence, en solution, est la même que pour les vapeurs ; mais que la coloration des fluorescences des solides diffère toujours des précédentes.

Influences qui agissent sur la fluorescence des vapeurs organiques. — T. S. Elston (3) a étudié la fluorescence des vapeurs d'anthracène.

Ses conclusions sont les suivantes :

1° Le spectre des vapeurs ressemble à celui des solutions ;

2° Tous les rayons du champ d'absorption sont capables d'exciter la fluorescence ;

3° La présence de certains gaz (N^2, H^2, gaz d'éclairage, CO,

(1) *B. Ch. Gesell.*, *36*, 2494 (1904).
(2) *Wied. Ann.*, *58*, 18 (1895).
(3) *Astrophys. J*, *25*-155 (1907).

CO^2, vapeur de mercure) sont sans effet sur la fluorescence. D'autres gaz (Cy^2, Cl^2, SO^2, O^2) augmentent la fluorescence. L'air la diminue.

4° La fluorescence diminue pour des pressions croissantes. Cette influence est analogue à celle d'un accroissement de concentration pour les solutions.

Le même auteur a obtenu avec des vapeurs de phénanthrène des résultats analogues.

Conclusions. — Lorsque l'on rapproche les observations faites dans le domaine de la chimie organique et dans le domaine de la chimie minérale, on ne constate pas de différence essentielle. Les lois qui ont pu être dégagées des faits sont les mêmes. Il est en outre très remarquable que l'émission de fluorescence des vapeurs admette un maximum pour une pression donnée et, en général, faible comme cela s'observe, pour l'émission des gaz, dans les tubes de Geissler.

CHAPITRE VI

L'ABSORPTION

§ 50. — Généralités sur l'absorption

L'absorption est une propriété générale de la matière et une propriété caractéristique des corps. — En traversant un corps transparent, solide, liquide ou gazeux, un faisceau de lumière est toujours plus ou moins affaibli. Certaines radiations peuvent même complètement disparaître. D'autre part, il n'y a pas de substance absolument opaque ; toutes filtrent la lumière et altèrent son intensité.

Lorsqu'un faisceau lumineux frappe la surface d'un corps, une fraction de la lumière est réfléchie et cette fraction varie avec l'incidence ; une autre fraction pénètre à l'intérieur du corps. Une partie seulement de cette dernière sort du corps, le reste disparaît — est « absorbé » par lui.

La lumière absorbée est donc la différence entre la partie de la lumière incidente qui est réfléchie, et celle que l'on retrouve après son passage au travers du corps. Désignant cette dernière du nom de lumière transmise, nous pouvons écrire :

Lumière incidente = lumière réfléchie + lumière absorbée + lumière transmise

Suivant les cas, c'est l'un ou l'autre des termes du second membre de cette égalité qui l'emporte. Ainsi, la lumière incidente qui tombe sur un miroir métallique est à peu près complètement réfléchie.

C'est pourquoi les métaux ne paraissent pas avoir de couleur propre. Mais si l'on fait réfléchir un très grand nombre de fois un faisceau de lumière blanche entre deux lames parallèles d'un même métal, il se produit une légère sélection à

chaque réflexion. Finalement, le faisceau ne renfermant plus que certaines radiations, paraîtra coloré. Cette méthode, due à Prévost, permet de déterminer la véritable couleur des métaux. Dans ces conditions, l'or est rouge, le zinc est bleu.

La perte de la lumière incidente qui n'est pas réfléchie, est, ou absorbée ou transmise. Les métaux sont opaques pour la plupart des radiations ; celles-ci se réfléchissent simplement à leur surface. Mais ils peuvent être transparents pour certaines radiations. Celles-ci subissent, d'ailleurs, une absorption considérable. C'est ainsi que les rayons verts traversent l'or en feuilles extrêmement minces : l'or paraît vert par transparence. L'argent est d'une transparence extraordinaire pour les radiations ultra-violettes voisines de $\lambda = 0{,}32\ \mu$.

La lumière qui reste après plusieurs réflexions successives, et la lumière transmise par transparence, sont complémentaires. Il en est ainsi non seulement pour les métaux, mais encore pour un très grand nombre de substances très colorées ; le permanganate de potasse, certains platocyanures, les matières colorantes, etc... Tous ces corps ont un éclat particulier qui se rapproche de celui des métaux. On dit qu'ils ont l' « éclat métallique ». Ces substances absorbent considérablement la fraction de la lumière incidente qu'ils ne réfléchissent pas. La plupart des corps réfléchissent beaucoup moins la lumière que les métaux (1). La quantité de lumière réfléchie dépend non seulement de l'angle d'incidence, mais encore de l'indice. Elle varie donc avec la longueur d'onde de la radiation et avec la nature du milieu où le corps réfléchissant est plongé.

L'absorption détermine la couleur des corps examinés par transparence. Cette couleur est tout à fait distincte de celle qui résulte de la réflexion superficielle. On l'a désigné pour cette raison du nom de couleur intérieure.

(1) Dans la théorie de Fresnel, la fraction de lumière qui, frappant normalement la surface, se réfléchit, est :

$$r = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$$

formule dans laquelle n représente l'indice de réfraction et r le rapport des intensités du rayon incident et du rayon réfléchi.

La plupart des corps présentent sensiblement la même couleur lorsqu'on les examine par transparence ou latéralement. A la lumière réfléchie superficiellement, dans ce dernier cas, s'ajoute de la lumière qui a pénétré à l'intérieur du corps, et qui a été ensuite soit réfléchie, soit diffusée. L'effet de l'absorption se fait sentir à la faveur de ces réflexions ou diffusions.

Un peut s'en convaincre par l'expérience suivante. Une dissolution colorée quelconque, une solution de sulfate de nickel par exemple, est placée dans un vase de verre. Elle est franchement verte quelle que soit la façon dont on l'examine dans ce vase dont les parois sont transparentes. Mais si l'on place contre les parois intérieures du vase du papier noir mat qui ne laisse pas réfléchir la lumière à l'intérieur de la solution, les objets vus par réflexion, à la surface du liquide, conservent leur couleur propre; en particulier une source de lumière blanche demeure parfaitement blanche; la couleur intérieure de la solution a complètement disparue (Bauer).

Il n'existe aucune substance parfaitement transparente pour toutes les radiations lumineuses. Seul, le vide jouit de cette propriété. La transparence d'un corps peut être considérable pour certaines radiations, ou certains groupes de radiations comprises entre des limites parfois très étendues de longueurs d'onde. C'est ainsi que le verre incolore est transparent pour toutes les radiations visibles. Mais il cesse d'être transparent pour la majeure partie de l'infra-rouge et de l'ultraviolet. L'absorption est une propriété générale de la matière. D'autre part, elle varie essentiellement d'une substance à l'autre et elle est, pour chaque espèce de matière, une propriété caractéristique.

Echauffement produit par l'absorption. — Lorsqu'une radiation est absorbée, l'énergie qu'elle représente peut se retrouver sous différentes formes. Dans le cas où la substance absorbante ne se modifie pas chimiquement, où ne s'illumine pas par phosphorescence, l'énergie lumineuse est transformée intégralement en chaleur par le corps absorbant, et celui-ci subit un échauffement que l'on peut mettre en évidence à

l'aide d'un thermomètre sensible, si l'on prend toutes les précautions nécessaires dans ce genre d'expériences; en particulier, si l'on restreint autant que possible les pertes de chaleur dues à la convection.

Cette expérience n'est correcte que si le faisceau de lumière incidente a été débarrassé, par un écran convenable placé sur son parcours, des rayons doués de propriétés calorifiques.

Rapports entre les spectres d'absorption et les spectres d'émission. — Nous avons vu qu'il fallait considérer comme une conséquence de la loi de Kirchhoff le phénomène du renversement des raies spectrales. Il serait téméraire de généraliser cette remarque au point de considérer tout spectre d'absorption comme le négatif d'un spectre d'émission thermique que la substance absorbante pourrait elle-même donner.

C'est ainsi que l'on ne connaît aucun spectre d'émission thermique correspondant aux spectres d'absorption des dissolutions aqueuses et des innombrables matières organiques. Il est évident que dans les conditions où l'on observe leurs spectres d'absorption, ces substances, éminemment altérables, sont incapables d'émettre un rayonnement d'origine thermique, puisque les spectres d'absorption dont il est question renferment des bandes violettes ou ultra-violettes parfois fort intenses. Nous avons vu qu'une température très élevée serait nécessaire pour que des corps émettent de la lumière dans cette région spectrale. Mais il reste vraisemblable que si l'on pouvait élever ces corps à une température suffisante, sans les altérer, ils émettaient conformément aux exigences de la loi de Kirchhoff des spectres sensiblement identiques aux spectres d'absorption observables à basse température. On peut d'ailleurs réaliser l'expérience avec des solutions de certaines terres rares dans le borax ou le sel de phosphore fondu. A basse température ces solutions sont solides et présentent un spectre d'absorption formé de bandes nettes, aisément observables. Dans la flamme du chalumeau, ces solutions émettent un spectre discontinu de bandes diffuses, il est vrai, mais dont la position coïncide sensiblement avec celle du spectre d'absorption. La diffusion des bandes

peut être assimilée à un effet Doppler résultant de l'agitation thermique des molécules. (G. Urbain).

Ces faits sont en complet accord avec la théorie, mais leur nombre est très restreint. La plupart des corps absorbants s'altèrent ou changent de nature aux températures élevées où ils pourraient émettre thermiquement de la lumière. Sans parler des solutions aqueuses ou des corps organiques qui ne peuvent exister qu'entre des limites très étroites de température ; ce que l'on constate le plus fréquemment, c'est une absence complète d'identité entre les spectres d'émission thermique et les spectres d'absorption que l'on observe à basse température. Cela tient à ce que les conditions dans lesquelles on peut observer ces spectres, sont trop différentes. Il n'y a pas lieu d'invoquer la loi de Kirchhoff à leur sujet. Celle-ci n'est rigoureusement applicable que si le corps fonctionne comme substance absorbante et comme source de lumière dans les mêmes conditions de température et de pression — si tant est que ces deux facteurs d'action interviennent seuls, ce qui n'est pas absolument prouvé ; leur état électrique, par exemple, pourrait à la rigueur, également intervenir.

Relation entre l'absorption et la dispersion anomale. — Il existe entre l'absorption et la dispersion anomale une évidente connexité. Par ordre chronologique, c'est d'abord Leroux qui, en 1862, montra que la vapeur d'iode réfracte plus les rayons rouges que les rayons indigos ; puis Christiansen qui montra en 1870, que la fuschine, en solution dans l'alcool, présente des phénomènes analogues.

Le prisme employé par cet auteur avait un angle de 1° 14′ 10″. Dans des recherches de ce genre, on ne peut employer que des prismes d'angle très petit. Avec l'alcool pur, le spectre visible observé était très étroit.

Sa longueur est représentée, sur la figure, par l'intervalle qui sépare les droites *a* et *b*.

Avec la dissolution de fuschine, la dispersion était considérable. Elle est représentée, sur la figure, par l'intervalle qui sépare les

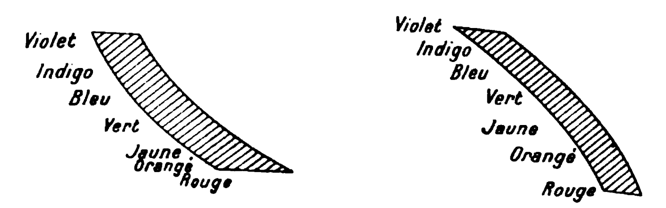
points A et B. Dans le spectre obtenu, les rayons violets étaient moins réfractés que les rayons rouges. La figure donne la courbe de l'intensité des radiations. Les radiations vertes font complètement défaut et correspondent sans doute à l'espace obscur compris entre le violet et le rouge.

La dispersion anomale a été ensuite longuement étudiée par Kundt auquel on doit les meilleures méthodes d'observation et une connaissance très approfondie du phénomène. Il a montré qu'il se manifeste principalement avec les substances absorbantes qui possèdent un éclat métallique très vif. On lui doit la remarque suivante : si on étudie l'indice de tels corps pour les différentes radiations du spectre, en allant de l'infra-rouge vers l'ultra-violet, on constate que l'indice croît d'une façon anormale quand on s'approche des radiations absorbées ; et si l'on parcourt le spectre en sens inverse, l'indice décroît d'une façon anormale, quand on s'approche des bandes d'absorption.

La méthode dite des prismes croisés met nettement le fait en évidence.

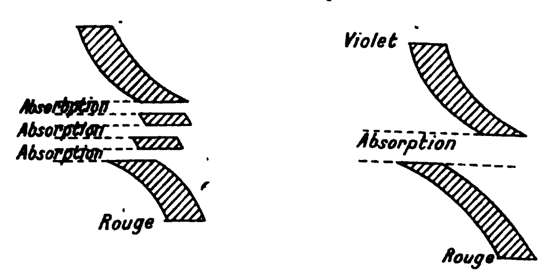
A l'aide d'une fente horizontale, et d'un prisme de verre à arête également horizontale, on obtient d'abord un spectre vertical. En plaçant sur le trajet des rayons de ce spectre un second prisme à arête verticale, les différentes radiations qui le composent sont inégalement déviés latéralement.

Si le deuxième prisme jouit d'un pouvoir dispersif normal, le spectre est simplement infléchi soit dans un sens, soit dans l'autre.



Si, au contraire, le deuxième prisme jouit d'un pouvoir dispersif anormal, la bande lumineuse spectrale est déviée irrégulièrement et présente plusieurs tronçons séparés par les lacunes produites par les bandes d'absorption.

Cette élégante méthode de Kundt a permis d'étudier jusqu'à l'absorption anomale des flammes colorées. Dans ce cas le deuxième prisme est constitué par la flamme elle-même, à laquelle on a donné la forme d'un prisme.



Ces expériences montrent que l'indice de réfraction des substances absorbantes prend une valeur infinie pour l'absorption totale.

A 644° l'indice de la vapeur de sodium est d'après les mesures de Wood 1,386 pour $\lambda = 589,64$ et 0,697 par $\lambda = 588,96$.

En 1901, Julius a déduit de ces phénomènes une série de conséquences de la plus haute importance. Il a montré qu'en traversant un milieu doué de dispersion anomale, certaines radiations, voisines des bandes d'absorption, peuvent être fortement déviées, et en conséquence, manquer dans le spectre que l'on observe dans une direction déterminée.

Ainsi, lorsque des rayons de lumière blanche traversent de la vapeur de sodium, les radiations sont d'autant plus déviées qu'elles sont plus voisines des raies D. Ce phénomène est surtout sensible, d'après l'expérience qui vient d'être signalée. si la vapeur de sodium présente la forme d'un prisme. Il l'est aussi lorsque cette vapeur présente une densité variable, ce qui est un cas très général. Tout se passe, dans ce cas, comme si la vapeur était formée d'une série de couches de densités différentes ; et les rayons subissent successivement en passant d'une couche à l'autre une série de réfractions anomales. Si la densité diminue dans le sens où la radiation se propage, il peut même se produire pour les radiations anormalement déviées, un phénomène de réflexion totale.

On explique de cette manière un grand nombre de faits

intéressant la spectroscopie astronomique. Mais des phénomènes du même genre se produisent certainement dans les sources artificielles de lumière. J'ai fréquemment constaté en observant des spectres de mélanges, par la méthode de l'arc, que de deux raies très voisines de deux corps différents, celle qui appartient au corps le moins abondant dans le mélange est affaiblie dans des proportions considérables par rapport à ses autres raies. Cette radiation subit probablement, dans la vapeur incandescente, des réfractions anormales et même, à l'intérieur de la flamme de l'arc, des réflexions totales qui emprisonnent dans la source une grande partie de la radiation.

Caractères des divers spectres d'absorption. — Les spectres d'absorption des gaz et des vapeurs sont généralement composés de lignes étroites ; mais cette règle est loin d'être générale. Si le chlore, le brome et l'iode présentent des spectres de bandes fines, on ne connaît pour les vapeurs de soufre et de sélénium ni bandes, ni raies.

Les spectres des dissolutions salines ne renferment, en général, que de larges bandes extrêmement diffuses, mais les spectres d'absorption des dissolutions des terres rares sont sillonnés de bandes étroites dont certaines présentent parfois un délié qui dépasse celui des lignes brillantes de certains spectres d'émission d'étincelle ou d'arc. A cet égard, le spectre d'absorption des sels d'europium est particulièrement remarquable.

Si l'on ne peut à ce sujet poser de règles absolument générales, on peut remarquer toutefois que les corps d'une même famille chimique présentent des spectres d'absorption de même caractère.

§ 51. — Modifications des spectres d'absorption

Influence de la température. — L'influence de la température sur les spectres d'absorption est la même que sur les spectres d'émission. Aux très basses températures, dans l'air

liquide, comme l'a montré récemment M. J. Becquerel, les bandes d'absorption des solides et des liquides ont leur maximum de finesse et de netteté. A mesure que la température s'élève, les bandes deviennent de plus en plus larges et diffuses.

D'après Königsberger, l'influence d'une température croissante sur les bandes d'absorption des solides ne se limite pas à un élargissement et à une nébulosité croissante de leurs contours, mais encore à un déplacement qui diminue leur longueur d'onde moyenne. Toutefois ce dernier effet n'est pas général et l'absorption de la plupart des métaux ne varie pas avec la température. Le fait (1) a été constaté du moins pour l'or, l'argent, le fer, le nickel et le cuivre entre 10° et 360° et pour le platine entre 10° et 800°.

Influence de la pression. — La pression exerce une certaine influence sur l'absorption des gaz. MM. Laird (2) a constaté que le chlore présente une absorption générale de l'ultraviolet, indépendamment des lignes étroites qui sillonnent le spectre visible. La bande ultra-violette générale gagne et recouvre les lignes étroites d'absorption à mesure que la pression augmente. Quant aux lignes elles-mêmes, leur caractère est à peine altéré avec les changements de pression. Elles paraissent devenir seulement plus sombres. Le phénomène le plus remarquable est l'apparition de nouvelles lignes du côté du rouge. Il est probable que la bande générale d'absorption ultra-violette et le spectre de lignes ont des causes tout à fait différentes.

Hasselberg (3) et Konen qui ont étudié à ce point de vue le spectre d'absorption de l'iode, ont signalé que l'intensité et la largeur des lignes augmentent avec la pression. Celle-ci provoque ensuite une absorption générale qui, prenant d'abord naissance sur le bord le plus réfrangible de chaque bande, s'étend ensuite sur l'autre bord. Finalement, l'absorption devient totale.

(1) Drud. A. *4*, 796, 1901.
(2) *Astrophys. Journ. 14*, 85, 1901.
3) *Wied. Ann. 65*, 285, 1908.

Influence de la concentration. — Les spectres d'absorption des dissolutions donnent lieu à des modifications du même ordre, quand on fait varier la concentration. A mesure que la concentration augmente, les bandes s'élargissent. Lorsque les deux bords d'une bande sont également estompées, l'élargissement se produit, en général, également de chaque côté de la bande ; mais lorsque l'un des bords est plus estompé que l'autre, l'élargissement se produit davantage de ce côté. On observe, en outre, fréquemment entre les bandes, l'apparition de bandes nouvelles de plus faible intensité que les précédentes. Ce phénomène se produit plus particulièrement avec les corps dont les bandes d'absorption sont étroites, ce qui est le cas des terres rares.

Influence due à l'ionisation des électrolytes. — Lorsque les dissolutions de corps absorbants possèdent une conductibilité électrolytique — lorsque des sels colorés sont dissous dans l'eau, par exemple — la molécule saline se dissocie en ions. A l'absorption du dissolvant et de la molécule saline s'ajoute l'absorption propre aux ions. Lorsque la concentration de telles dissolutions diminue, le degré de dissociation augmente ; la solution s'appauvrit en molécules salines entières, plus rapidement qu'elle ne s'appauvrit en ions. L'absorption finale est donc due seulement au dissolvant et aux ions libres qui s'y trouvent.

Il résulte de là, comme l'a montré Ostwald, que des sels différents, qui possèdent un ion coloré commun, doivent présenter, en solutions diluées, le même spectre d'absorption. Celui-ci est alors seulement caractéristique de l'ion dissous. C'est ainsi que les dissolutions étendues des divers permanganates donnent le même spectre. Des deux ions $\overset{-}{\text{MnO}^4}$ et $\overset{+}{\text{K}}$ du permanganate de potassium, $\overset{-}{\text{MnO}^4}$ est l'ion absorbant ; l'ion $\overset{+}{\text{K}}$ ne produit, dans le spectre visible, aucune absorption sensible. On peut donc remplacer cet ion par des ions tels que $\overset{+}{\text{Na}}$, $\overset{++}{\text{Ca}}$, $\overset{++}{\text{Ba}}$, etc., dont l'absorption est négligeable.

C'est pour une raison analogue que les divers sels de

néodyme donnent en solution aqueuse, suffisamment diluée, le même spectre. Ce spectre est celui de l'ion néodyme $\overset{+++}{Nd}$.

A mesure que la concentration augmente, le nombre de molécules entières s'accroît plus vite que le nombre d'ions libres. Le spectre des molécules finit donc par l'emporter sur le spectre des ions libres. En général, il le masque presque complètement à partir d'une certaine concentration, parce que ce spectre présente toujours la même physionomie générale que le spectre de l'ion coloré libre. Dans la molécule entière, l'ion enchaîné donne à cette molécule son pouvoir absorbant. Cet ion préexiste sans doute dans la molécule entière avec sa charge électrique ; mais l'effet de celle-ci est neutralisé par la charge égale et de signe contraire de l'autre ion. Les mouvements intermoléculaires de l'ion colorant enchaîné sont légèrement modifiés par la présence de l'autre partie de la molécule. Le spectre des molécules entières qui possèdent un ion absorbant commun, présente alors, d'un sel à l'autre, des différences sensibles. Ces différences se manifestent non seulement dans la position des bandes, mais encore dans leur nombre.

Par une dilution croissante, le spectre d'absorption d'un sel coloré subira donc des modifications progressives correspondant au passage du spectre de la molécule, qui tout d'abord prédomine, au spectre de l'ion libre, qui finalement subsiste seul.

Dans ce cas, l'effet dû à la concentration diffère évidemment de l'effet dû à l'accroissement d'épaisseur de la couche absorbante (à concentration constante). Une couche mince d'une solution concentrée absorbe sensiblement la même quantité de lumière qu'une couche épaisse de la même solution très diluée ; mais les deux spectres sont différents. Dans le premier cas, ce que l'on observe surtout, c'est le spectre de la molécule ; dans le second, c'est le spectre de l'ion. On peut se rendre compte des différences en juxtaposant ces deux spectres. Il suffit de recevoir la lumière qui les produit sur deux régions distinctes, mais contiguës de la fente du spectroscope.

Influence des transformations d'ordre chimique. — Dans ce qui précède, nous avons admis que la dilution ne modifiait que le degré de dissociation électrolytique. Il est évident que s'il se produit en outre des phénomènes chimiques, tels que l'hydrolyse, la formation d'ions complexes, des polymérisations, chaque molécule nouvelle qui apparaît ayant un spectre caractéristique, les phénomènes observés pourront être très compliqués. Tout changement dans un spectre est l'indice d'une réaction. L'étude de l'absorption apparaît de cette manière comme un excellent moyen de suivre les réactions d'équilibre qui se produisent au sein des systèmes homogènes.

Influence due à la nature des dissolvants. — Il était probable que des dissolutions diluées du même sel, dans des dissolvants ionisants au même degré, devaient présenter sensiblement le même spectre d'absorption. Nous avons constaté le fait, J. Perrin et moi, en comparant des dissolutions aqueuses et des dissolutions dans l'acide sulfurique concentré de sels chromiques.

Lorsque les dissolvants sont peu ou pas ionisants, la même substance colorante donne des spectres différents, bien que ceux-ci conservent la même physionomie générale dans la plupart des cas.

Kundt qui a étudié, à ce point de vue, les dissolutions des matières colorantes, avait conclu de ses recherches que les bandes se déplacent vers le rouge quand on passe d'un dissolvant à un autre plus réfringent. Mais Formanek, qui a cherché à vérifier la règle de Kundt, a constaté que sur 524 substances, 284 seulement ont manifesté le déplacement exigé par cette règle. Il est probable qu'à cet égard, des corps de familles différentes se comportent différemment et que la règle de Kundt s'applique seulement à certaines catégories de substances colorantes et à certaines catégories de dissolvants.

Influence des changements d'état. — En général, les vapeurs des corps solides ou liquides colorés sont elles-mêmes colorées et présentent des spectres analogues. Cette règle présente

cependant de nombreuses exceptions, mais il semble facile de les expliquer.

Salet mentionne (*Dictionnaire de Wurtz*, article lumière, 1re partie, p. 238) que le peroxyde d'azote liquide donne des indices de bandes d'absorption correspondant par leur position, mais nullement comparables pour leur netteté aux raies d'absorption du peroxyde gazeux.

D'autre part, l'oxygène liquide donne très nettement le spectre d'absorption de l'oxygène gazeux. Il existe vraisemblablement des relations de cet ordre entre le brome liquide et le brome gazeux, entre l'iode solide et ses vapeurs. D'après Angstrœm, l'éther, le benzène et le sulfure de carbone donnent à l'etat liquide et à l'état gazeux des spectres d'absorption infra-rouges à peu près identiques. (1) Pauer qui a étudié l'absorption ultra-violette de liquides et de vapeurs entre 0 μ 283 et 0 μ 231, conclut de ses recherches que les bandes se déplacent vers l'ultra-violet, quand la substance passe de l'état liquide à l'état gazeux.

L'effet de la liquéfaction serait donc identique à l'effet de la pression sur le spectre d'émission des gaz, c'est-à-dire à un effet Humphreys. Si l'on néglige cet effet secondaire, on voit qu'un liquide et sa vapeur absorbent en général les mêmes radiations. Si, comme il semble légitime de l'admettre, l'absorption caractérise la molécule, les spectres seront sensiblement identiques, lorsque le liquide et sa vapeur auront le même poids moléculaire. Mais ils seront différents si leurs poids moléculaires sont différents. On est alors ramené au cas d'une polymérisation chimique envisagée dans un paragraphe précédent. Ainsi l'eau est, ou peu s'en faut, H^2O à l'état de vapeur. A l'état liquide, c'est un mélange de molécules partiellement polymerisées. L'eau liquide et la vapeur d'eau doivent donc présenter des spectres d'absorption différents avec certaines bandes communes. Ces spectres diffèrent en effet, mais les bandes infra-rouges, 4,8 μ et 6 μ, observées par Paschen dans la vapeur d'eau sont probablement les mêmes que les bandes 4,7 μ et 6,1 μ observées par Aschkinass dans l'eau liquide.

(1) *A. W. 61*, 363 [1897].

A l'appui d'une telle thèse, on peut citer les changements de coloration qui accompagnent si fréquemment les phénomènes de polymérisation Le peroxyde d'azote NO^2 est rouge et son polymère N^2O^4 est incolore. La transformation réciproque de ces deux corps a été étudiée par Salet au colorimètre (1).

On peut encore citer l'ozone dont l'absorption diffère totalement de celle de l'oxygène.

§ 52. — **Absorption des cristaux**

Le spectre d'absorption des milieux isotropes est indépendant de la direction du rayon lumineux qui les traverse. Il en est de même pour les cristaux du système cubique. Mais pour les cristaux des autres systèmes, le spectre d'absorption change avec l'orientation du cristal, par rapport au rayon lumineux. Le fait a été observé pour la première fois par Bunsen (2) en examinant des sels de terres rares; mais ces phénomènes ont été étudiés surtout par H. Becquerel (3).

Avec les cristaux uniaxes, on observe deux spectres différents correspondant aux rayons ordinaire et extraordinaire. Prenons comme exemple l'éthylsulfate de néodyme qui cristallise dans le système hexagonal. Dans une direction parallèle à l'axe sénaire, on n'observe naturellement qu'un seul spectre : la lumière n'étant pas polarisée pour cette direction. Mais normalement à cet axe, la lumière est polarisée dans deux directions rectangulaires. Si l'on fait tourner un nicol interposé sur le trajet des rayons lumineux qui traversent à la fois la lame cristalline et le spectroscope, on observe que les bandes d'absorption varient d'intensité relative. Les bandes se divisent en deux groupes. Le maximum d'intensité de l'un des groupes correspond à la disparition totale de l'autre groupe et réciproquement. L'angle dont il faut tourner le nicol, pour observer l'un et l'autre spectre à l'état pur,

(1) *C. R.* *67*, 488, 1868.
(2) *Ann der Chem. u. Pharm.*, t. CXXXVII, p. 1.
(3) *Ann. Ch. et Phys.* (6), *14*, 1888.

est de 90°, puisque les deux groupes correspondent à des vibrations polarisées dans deux directions perpendiculaires. Dans l'intervalle, on observe le mélange des deux spectres.

De ces deux spectres, l'un se confond avec le spectre observé lorsque la lumière traverse le cristal parallèlement à son axe sénaire. C'est le spectre ordinaire. L'autre est le spectre extraordinaire.

Avec les cristaux biaxes, on peut observer trois spectres différents dont les maxima ou les minima se manifestent quand la vibration lumineuse coïncide avec l'un des axes d'élasticité optique. C'est du moins ainsi que les choses se passent avec les cristaux du système orthorhombique.

Avec les sulfates hydratés des terres rares qui cristallisent dans le système clinorhombique, H. Becquerel a observé un phénomène remarquable qui ne lui a pas paru imposé par la symétrie cristalline. Le maximum ou le minimum d'absorption ne correspond pas pour toutes les bandes avec la direction des axes d'élasticité optique. Diverses bandes, ou groupes de bandes, présentent des directions anomales d'absorption.

H. Becquerel a interprété ce phénomène par l'hypothèse de la complexité élémentaire. Il appuyait cette manière de voir sur ce fait que, parmi les bandes du sulfate de l'ancien didyme, celles du praséodyme présentent des directions normales d'absorption. Il admettait — le phénomène ne pouvant être interprété par la dispersion des axes optiques — que les constituants du didyme, dont les sels sont isomorphes, ne superposent pas nécessairement leurs axes d'élasticité optique, et que chaque groupe de bandes devient maximum ou minimum suivant l'axe optique qui est propre à l'élément qui produit ces bandes. Parmi les bandes anormales dues au praséodyme, H. Becquerel citait $\lambda = 469$ comme caractérisant un corps déjà signalé par Demarçay. Dans cette manière de voir, le praséodyme contiendrait 3 éléments distincts, le néodyme 9, en tout 12 corps.

Cette théorie est assurément des plus séduisantes, mais certains des arguments invoqués ont perdu toute valeur : c'est ainsi que Demarçay a complètement infirmé ses premières

conclusions. Ce chimiste, spécialisé dans l'étude des terres rares, ne considéra le praséodyme comme complexe que tant qu'il ne l'eut pas obtenu pur. Quand il eut atteint ce résultat remarquable, toutes les probabilités de complexité s'évanouirent, et les propriétés du praséodyme demeurèrent rigoureusement constantes. Il semble donc nécessaire de chercher quelqu'autre interprétation du phénomène de H. Becquerel, qui puise vraisemblablement son origine, non point dans la chimie, mais dans la physique cristallographique.

§ 53. — Etude quantitative de l'absorption

Influence de l'épaisseur de la couche absorbante. Loi de Lambert. — L'expérience montre que l'intensité d'une radiation décroît sensiblement suivant une fonction exponentielle de l'épaisseur de la couche absorbante :

$$I_e = I_0 \alpha^e$$

Cette loi est connue sous le nom de loi de Lambert. Le coefficient α, désigné parfois du nom impropre de coefficient d'absorption, est en réalité le coefficient de transmission. C'est le rapport $\frac{I_1}{I_0}$ correspondant à une couche de substance absorbante d'épaisseur 1.

La loi de Lambert est facile à établir théoriquement.

Lorsque la lumière a traversé une couche d'épaisseur $e = 1$, on a :

$$\frac{I_1}{I_0} = \alpha \quad (1)$$

Lorsqu'elle traverse ensuite une nouvelle couche de même épaisseur, on a :

$$\frac{I_2}{I_1} = \alpha$$

D'où, en remplaçant I_1 par sa valeur αI_0 :

$$\frac{I_2}{I_0} = \alpha^2$$

Lorsque l'épaisseur est devenue *e*, on voit que l'on a :

$$\frac{I_e}{I_0} = \alpha^e$$

On peut exprimer cette loi en disant que l'intensité lumineuse décroît en progression géométrique lorsque l'épaisseur croît en progression arithmétique. A l'aide d'une série de verres jaunes identiques, Jamin a reconnu qu'il en était sensiblement ainsi pour les rayons calorifiques. Des mesures faites par Angstrœm au moyen d'un bolomètre, il résulte que le désaccord entre la loi et l'expérience peut atteindre 15 o/o. De tels écarts ne se présentent que si l'on n'opère pas en lumière monochromatique pour laquelle la loi de Lambert est pratiquement rigoureuse. Bunsen et Roscoë ont vérifié la loi de Lambert en déterminant la quantité d'acide chlorhydrique produite par des mélanges de chlore et d'hydrogène subissant, sous des épaisseurs variables, l'action des mêmes radiations ultra-violettes, pendant le même temps.

Influence de la concentration dans le cas des dissolutions. Loi de Beer. — A épaisseur constante, l'absorption des dissolutions d'un corps coloré dans un même dissolvant est une fonction exponentielle de la concentration, lorsque des variations de concentration ne modifient pas chimiquement le corps dissous, et n'entraînent aucun phénomène d'ionisation.

Cette loi, connue sous le nom de Beer, peut encore s'énoncer en disant que l'intensité lumineuse décroît en progression géométrique lorsque la concentration croît en progression arithmétique :

$$I_c = I_0 \beta^c.$$

Si l'on néglige l'absorption due au dissolvant, par rapport à l'absorption due au corps dissous, ce qui dans la pratique est généralement légitime, on a d'après la loi de Lambert pour une concentration égale à 1 :

$$I_1 = I_0 \alpha^e$$

et d'après la loi de Beer :

$$I = I_0\beta$$

d'où :

$$\beta = \alpha^e .$$

pour une concentration égale à c.

$$I = I_0 \alpha^{ec}.$$

Comme la loi de Lambert, la loi de Beer n'est rigoureuse qu'en lumière homogène.

L'interprétation théorique de ces deux lois est des plus simples. Il suffit d'admettre que chaque molécule absorbe la même fraction de la lumière qui la frappe. Si l'on double l'épaisseur de la couche absorbante (à concentration constante) le nombre des molécules frappées par la lumière est doublé. Il en est de même si l'on double la concentration (à épaisseur constante). Le nombre de molécules rencontrées par le rayon lumineux est évidemment proportionnel au produit de l'épaisseur par la concentration.

$$N = Kec.$$

L'absorption de la lumière croît exponentiellement avec le nombre de molécules qu'elle rencontre.

Colorimètre. — Deux dissolutions examinées dans des tubes de même diamètre contiendront le même nombre de molécules absorbantes, en dissolution dans le même solvant, lorsqu'en les examinant sous des épaisseurs convenables, avec de la lumière de même intensité, elles paraîtront identiquement colorées.

On a alors :

$N = Ke_1c_1$ pour l'un des tubes

$N = Ke_2c_2$ pour l'autre.

d'où :

$$e_1c_1 = e_2c_2.$$

Et en appliquant la loi de Beer :

$$I_1 = I \quad \alpha^{e_1c_1}$$

$$I_2 = I_0 \quad \alpha^{e_2c_2}.$$

D'où :

$$I_1 = I_2.$$

$$e_1c_1 = e_2c_2$$

Une méthode générale de dosage des corps colorés en dissolution, repose sur ce principe. C'est la méthode colorimétrique.

Il existe un grand nombre de colorimètres. Ces appareils peuvent être avantageusement remplacés par les spectrophotomètres, qui sont plus précis et d'une application plus générale.

Ces appareils permettent de déterminer la concentration d'un corps coloré dans une dissolution par comparaison avec une solution semblable de concentration connue. On fait varier l'épaisseur sous laquelle l'une des solutions est examinée jusqu'à ce que les deux solutions présentent la même coloration. On emploie à cet effet un cylindre de verre transparent G dont les faces extrêmes sont bien parallèles. En enfonçant ce cylindre plus ou moins dans l'une des solutions on modifie l'épaisseur suivant laquelle cette solution est examinée.

P

C

Un système de doubles prismes à réflexion totale permet de juxtaposer les deux faisceaux de lumière qui ont traversé chacune des dissolutions.

On utilise la lumière d'une source éloignée et diffusée par une feuille de papier que cette source éclaire uniformément.

Lorsque les plages correspondant à chacune des dissolutions paraissent également colorées dans l'oculaire, on a :

$$c_2 = \frac{e_1 c_1}{e_2}$$

Spectrophotomètres. — Les mesures étant d'autant plus précises que l'on se rapproche davantage d'un éclairage monochromatique, l'emploi des spectrophotomètres, est plus recommandable que celui des colorimètres.

Avec les spectrophotomètres, on peut comparer les spectres d'absorption des deux solutions. Ces deux spectres doivent être alors l'un au-dessous de l'autre, de telle sorte que le bord inférieur de l'un coïncide rigoureusement avec le bord supérieur de l'autre.

Lorsque deux bandes sont identiques, non seulement leur

intensité est la même, mais encore, si l'appareil est bien constant, l'œil ne doit plus distinguer la ligne qui les sépare.

La relation $e_1c_1 = e_2c_2$ est alors applicable.

L'emploi du spectrophotomètre permet d'ailleurs de comparer des dissolutions qui n'ont pas nécessairement la même coloration moyenne. L'attention doit alors se fixer sur les bandes communes aux deux spectres.

Il y a intérêt à limiter le champ de l'oculaire de façon à n'observer qu'une étendue très étroite du spectre.

L'oculaire porte à cet effet deux écrans d'écartement variable, symétriquement placés par rapport au réticule.

Les spectrophotomètres peuvent servir soit à comparer les intensités des diverses radiations issues de deux sources différentes, soit à comparer l'absorption d'une même source, par deux milieux distincts.

Le premier de ces problèmes se rattache à l'étude quantitative de l'émission des solides ou des liquides qui donnent un spectre continu, soit par incandescence thermique, soit par phosphorescence. Nous n'avons donc à nous préoccuper dans ce paragraphe que du second problème dont l'importance est d'ailleurs, au point de vue physico-chimique, beaucoup plus grande actuellement.

Pour le résoudre, on fait traverser les deux milieux absorbants à comparer, par deux faisceaux lumineux identiques, issus de la même source ; on modifie ensuite les conditions de l'expérience, jusqu'à ce que les bandes d'absorption qui coïncident dans les deux spectres juxtaposés, aient rigoureusement la même intensité.

On peut y parvenir de deux manières.

1° en modifiant l'épaisseur de la couche absorbante de l'un des deux milieux ;

2° en modifiant, dans un rapport connu, l'intensité de la lumière de l'un des deux faisceaux.

Dans le premier cas, on a, comme dans le cas du colorimètre :

$$e_1c_1 = e_2c_2$$

Dans le second, on a, en appelant I_m l'intensité modifiée du rayon d'intensité primitive I_0 :

$$I_0 \alpha^{e_1c_1} = I_m \alpha^{e_2c_2}.$$

En posant $\frac{I_m}{I_0} = A$, puisque A est donné par la mesure spectrophotométrique :

$$\alpha^{e_1c_1} = A\alpha^{e_2c_2}$$

$$A = \alpha^{e_1c_1 - e_2c_2}$$

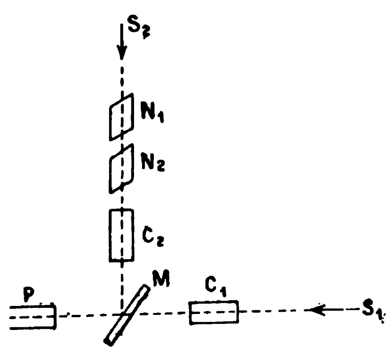
$$\text{Log } A = (e_1c_1 - e_2c_2) \text{ Log } \alpha$$

équation d'où la valeur de l'inconnue c_2 se déduit aisément.

Non seulement, cette méthode est, dans un très grand nombre de cas la seule méthode d'analyse quantitative pratique, mais elle permet d'aborder l'étude de systèmes homogènes en équilibre, étude inabordable par les méthodes chimiques ordinaires, puisque l'addition de tout réactif détruirait l'équilibre à étudier.

Principe du spectrophotomètre de M. Gouy (1). — Un grand nombre de spectrophotomètres ont été décrits. Il suffira de donner ici le principe de l'un d'entre eux.

Dans le dispositif de M. Gouy, deux faisceaux distincts donnent deux spectres juxtaposés. Sur le trajet du plus intense des faisceaux se trouvent deux nicols. Les sections principales de ces nicols étant d'abord parallèles, on obtiendra l'égalité des radiations de chacun des spectres en tournant l'un des nicols d'un angle convenable α. L'intensité de la radiation considérée devient $I_1 \text{ Cos}^2\alpha$.



Si, sur le trajet du faisceau qui ne traverse pas les nicols, on place une substance absorbante, on aura, en appelant I_2 l'intensité d'une radiation quelconque du spectre d'absorption :

$$I_1 \text{ Cos}^2\alpha = I_2$$

(1) *Ann. Ch. Phy.* (5), 18 p. 5 (1879).

lorsque les deux radiations juxtaposées auront le même éclat dans les deux spectres.

Les résultats seront aussi satisfaisants qu'on peut le désirer, si les deux faisceaux utilisés sont identiques, ce qui est facile à réaliser en n'employant qu'une seule source. On peut encore placer sur le trajet de chacun des faisceaux deux couches absorbantes à comparer.

Le schéma précédent représente le montage. Les flèches représentent les directions des deux faisceaux émis par les sources S_1 et S_2. M est une glace sans tain qui réfléchit la lumière issue de la source S_2 et se laisse traverser par la source S_1 avant de pénétrer dans l'appareil dispersif P. C_1 et C_2 sont les deux couches absorbantes à comparer ; N_1 et N_2 sont les deux nicols qui permettent de régler l'intensité de la lumière issue de la source S_2.

§ 54. — Etude graphique de l'absorption, Figures de Gladstone

Nous avons vu plus haut qu'en dehors de certains gaz et des dissolutions des terres rares, les spectres d'absorption sont, en général, composés de bandes très diffuses, sans contours nets, et qui se prêtent mal à des mesures précises. Pour aborder cette étude d'une manière rigoureusement scientifique il faut recourir aux méthodes spectrophotométriques. A leur défaut on peut étudier l'influence de l'épaisseur ou de la concentration par des méthodes qualitatives dont le principe a été donné par Gladstone (1).

La méthode de Gladstone, extrêmement ingénieuse permet d'obtenir, avec les spectres de bandes diffuses, des images spectrales aussi caractéristiques des corps que leurs spectres de lignes d'émission.

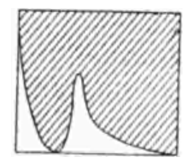
Cette méthode consistait primitivement à placer devant la fente du spectroscope, un prisme creux rempli de substance absorbante et orienté de telle sorte que les arêtes du prisme soient perpendiculaires à la fente. Cette cuve est traversée par

(1) *Chem. Soc. J.*, LX, p. 79.

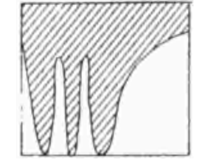
un faisceau de lumière blanche pouvant donner un spectre continu. Les rayons de la source ont à traverser des épaisseurs régulièrement croissantes de liquide.

L'absorption, sensiblement nulle au voisinage de l'arête du prisme, croît progressivement jusqu'à la base pour laquelle l'absorption est maximum.

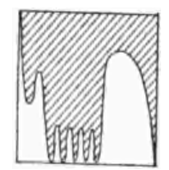
Les spectres que l'on obtient ainsi sont sillonnées de bandes irrégulières qui montrent les variations de l'absorption avec l'épaisseur.



Chlorure de chrome



Chlorure de cobalt



Permanganate de potassium

Les figures obtenues sont généralement très caractéristiques.

Aujourd'hui on n'emploie plus guère le dispositif de Gladstone. On recueille sur la même plaque photographique, les uns au-dessous des autres les spectres correspondant à des épaisseurs croissantes du corps absorbant. Les liquides sont placés dans des cuves à faces parallèles convenablement choisies.

Dans les courbes d'absorption, les abscisses représentent une fonction des longueurs d'onde et les ordonnées une fonction des épaisseurs de substance absorbante.

La forme de ces courbes dépend donc de la nature du spectrographe, et n'a pas une signification physique bien précise.

Mais on peut à l'aide de ces documents tracer des courbes plus significatives en portant les longueurs d'onde, ou les temps périodiques, en abcisses, et, en ordonnées, non les épaisseurs elles-mêmes mais leurs logarithmes. L'absorption croît en effet, en progression géométrique quand l'épaisseur croît en progression arithmétique. De cette manière la grandeur portée en ordonnées devient proportionnelle à l'absorption. Lord Rayleigh (1) a fait cette remarque au sujet des recherches

(1) *Nat.* 27, 559, 1883.

de Hartley (1) sur les relations entre l'absorption des composés organiques et leur constitution chimique.

On peut obtenir de telles figures, non seulement en faisant varier l'épaisseur, mais encore en faisant varier la concentration.

§ 55. — Relations entre l'absorption et la constitution des corps

La présence de certains radicaux dans une molécule, lui communique un certain pouvoir absorbant. Le cas où ces radicaux peuvent jouer le rôle d'ions a été examiné précédemment, et nous avons remarqué que, même dans des molécules non dissociées, l'absorption propre à la molécule dépendait du radical coloré ionisable.

Il y a lieu de donner à de semblables radicaux le nom de chromophores. L'uranyle UO^2 est l'un d'entre eux. On admet qu'il se comporte comme un ion positif divalent dans les sels simples d'uranyle ; mais il est plus probable que dans ce cas comme dans celui de ses innombrables sels doubles il fait partie d'un ion négatif plus complexe. Malgré la variété de ces ions, tous les sels, simples ou complexes, d'uranyle sont plus ou moins jaunes ; et leurs spectres d'absorption, bien que différant d'un sel à l'autre en solution, présentent à tel point le même caractère général que des mesures précises sont souvent nécessaires pour faire ressortir les différences. L'absorption paraît caractériser, en quelque sorte, le degré de complexité de ces sels, c'est-à-dire le plus ou moins de facilité avec laquelle on peut mettre en évidence les constituants du complexe à l'aide des réactifs chimiques.

H. C. Jones et W. Strong (2) qui ont fait récemment une étude très étendue des spectres d'absorption des sels d'uranyle ont constaté que si, dans une dissolution du nitrate, on ajoute des quantités croissantes des acides sulfurique, chlorhydrique ou bromhydrique, les bandes d'absorption se déplacent graduel-

(1) *Phil. Trans.*, 170, I, 257, 1879 ; *Chem. Soc. Trans.*, 81, 929, 1902.
(2) *Am. Chem. J.*, t. XLIII, p. 224 (1910).

lement de la position qu'elles occupent dans le nitrate, jusqu'à atteindre celle qu'elles occupent dans le sulfate, le chlorure et le bromure. Il est très remarquable que l'on n'observe pas, dans ces conditions, les spectres des deux sels. Les auteurs admettent que ce phénomène indique l'existence de composés intermédiaires.

Il semble donc exister des rapports étroits entre l'absorption des corps et leur constitution chimique. Dans le domaine de la chimie minérale, ces relations ont été jusqu'ici peu étudiées ; mais il n'en est pas de même pour la chimie organique dont les composés se prêtent mieux à ce genre de recherches, à cause de la perfection des théories purement chimiques sur leur constitution.

En ce qui concerne les matières colorantes, le problème présente un intérêt d'ordre pratique. Aussi a-t-il été spécialement étudié.

Auxochromes (1). — Un grand nombre de composés incolores ou peu colorés de la série aromatique, deviennent colorés quand on substitue certains groupes à des atomes d'hydrogène. O. Witt leur a donné le nom de chromogènes ; il a donné aux groupes grâce auxquels les chromogènes deviennent colorés, le nom d'auxochromes.

Les auxochromes sont plus spécialement, soit l'hydroxyle OH, soit l'amidogène NH^2.

Le remplacement de l'hydrogène de l'hydroxyle par un métal augmente le pouvoir auxochrome ; le remplacement de l'hydrogène par un radical alcoolique OCH^3, OC^2H^5, etc., ou aromatique OC^6H^5 le diminue. La substitution d'un radical acide tel que $OCOCH^3$ ou $OCOC^6H^5$ diminue très sensiblement le pouvoir colorant et parfois même le détruit.

La substitution d'un radical alcoolique ou aromatique dans le groupe NH^2 augmente le pouvoir colorant. La substitution d'un radical acide le diminue. Toutefois le sulfophényle et ses homologues font exception (Witt). Le radical picryle $C^6H^2(NO^2)^3$ se comporte à peu près comme le précédent.

(1) Nœlting, *Bulletin de Société industrielle de Mulhouse*, août-septembre 1910.



Le groupement picrylamine $NH.C^6H^2(NO^2)^3$ est un auxochrome puissant. Par substitution dans le benzène ou le naphtalène, on obtient des matières colorantes dont la coloration est avivée par la présence de groupes sulfo SO^3H. Cette particularité tient évidemment à l'action chromophorique des groupes nitro.

Noelting mentionne que les groupes hydrazone $N\langle{}^{NH^2}_{H}$ et hydroxylamine $N\langle{}^{OH}_{H}$ sont également des auxochromes. Le premier est même un auxochrome plus puissant que NH^2.

Leurs dérivés sont de véritables matières colorantes.

L'introduction de certains groupements dans la molécule produit un déplacement général des bandes vers le rouge. D'autres groupements déplacent les bandes en sens inverse. Les premiers ont été appelés batochromes et les seconds hysochromes.

Les radicaux OH, CH^3, OCH^2CO^2H, C^6H^5, F, Cl, Br, I, etc., sont batochromes, les radicaux NO^2, NH^2 sont hysochromes.

Recherches de Hartley. — Il résulte des recherches d'Hartley que, d'une manière générale, les corps de la série grasse présentent seulement une absorption des parties plus ou moins extrêmes du spectre, tandis que les corps de la série aromatique ont des spectres d'absorption plus ou moins sillonnés de bandes. Mais cette règle est loin d'être absolue, bien qu'elle soit rarement prise en défaut.

Les recherches d'Hartley se sont montré principalement fructueuses pour la résolution de problèmes de tautomérie. On sait que, dans des cas semblables, il est souvent difficile de choisir entre deux formules également admissibles. Le carbostyrile a-t-il la structure cétonique ou la structure énolique représentée par les schémas suivants ?

$$C^6H^4\begin{matrix}\diagup CH = CH \\ \qquad\quad | \\ \diagdown \underset{\underset{H}{|}}{N} - C = O\end{matrix} \qquad\qquad C^6H^4\begin{matrix}\diagup CH = CH \\ \qquad\quad | \\ \diagdown N = C.OH\end{matrix}$$

Structure cétonique — Structure énolique

Les réactions chimiques s'accordent avec l'une et l'autre formule, et l'on connaît d'autre part les deux dérivés méthylés :

$$C^6H^4\begin{cases} CH = CH \\ \quad | \\ N - CO \\ | \\ CH^3 \end{cases} \quad \text{et} \quad C^6H^4\begin{cases} CH = CH \\ \quad | \\ N = C.OCH^3 \end{cases}$$

dont les constitutions sont bien établies.

En comparant les courbes d'absorption du carbostyril et de ses deux dérivés méthylés, Hartley et Dobbie (1) ont trouvé que la courbe d'absorption du carbostyril s'identifie avec celle du dérivé méthylé de structure cétonique.

Comme les mêmes auteurs ont montré, d'autre part, que l'introduction d'un groupe méthyl dans une molécule ne modifie pas l'absorption d'une manière sensible, ils en ont conclu que le carbostyrile était lui-même de structure cétonique.

Le dibenzoylmethane $C^6H^5 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH^2 - CO.C^6H^5$

et l'α-hydroxybenzylidéneacetophénone

$$C^6H^5 - \underset{\underset{OH}{|}}{C} = CH.CO.C^6H^5$$

qui présentent le cas d'isomérie tautomérique, ont des spectres d'absorption distincts, ce qui prouve qu'un simple changement dans les liaisons du carbone suffit pour produire, dans l'absorption, des différences sensibles.

L'éther éthylacétylacétique $CH^3.CO.CH^2CO^2C^2H^5$, et l'acétylacétone $CH^3.CO.CH^2.CO.CH^3$ sont deux exemples très remarquables de corps à fonction variable dont les dérivés présentent tantôt la forme cétonique, tantôt la forme énolique. Leur atome d'hydrogène mobile jouit de propriétés franchement acides et peut être remplacé par un métal. Les sels qui en

(1) *Chem. Soc. Trans.* 75, 640 (1899).

résultent ont la structure énolique. Le même atome d'hydrogène peut être remplacé par un méthyle CH^3.

L'analogie des courbes d'absorption de ces divers dérivés et de l'acétylacétone, est telle que la constitution enolique de ces corps ne paraît pas douteuse.

Ces cinq substances présentent nettement, dans la même région une bande et un minimum d'absorption.

D'autre part l'éthylacétylacétate d'aluminium a une absorption tout à fait semblable à celle de l'acétylacétonate d'aluminium, tandis que l'éther éthylacétylacétique ne présente aucune bande d'absorption, mais une absorption générale qui, le distinguant nettement des corps précédents, lui a fait attribuer la structure cétonique.

En étudiant le spectre des deux dérivés éthylés de l'éher éthylacétylacétique

$$CH^3.CO - \underset{\displaystyle C^2H^5}{\underset{|}{CH}} - CO^2C^2H^5 \quad \text{et} \quad CH^3.\underset{\displaystyle OC^2H^5}{\underset{|}{C}} = CH - CO^2C^2H^5$$

on n'observe de bande d'absorption ni avec l'un ni avec l'autre. Hartley en a conclu que la bande d'absorption était due, non pas à l'une des deux modifications possibles, mais à l'oscillation continuelle de l'une à l'autre forme. Cette bande caractériserait la mobilité de l'hydrogène labile. Cette hypothèse a été soumise au contrôle de l'expérience en étudiant l'influence de la soude sur l'absorption de l'éther éthylacétylacétique. La soude exerce une influence très marquée sur la transformation réciproque des isomères par tautomérie. Les courbes d'absorption montrent que la persistance de la bande s'accroît avec la proportion de soude. En particulier un excès de soude accentue nettement cette persistance. L'auteur s'appuie sur ce fait pour admettre que dans les tautomères, l'hydrogène labile est dans un perpétuel état d'oscillation et que la persistance de l'absorption donne la mesure du nombre relatif des molécules qui changent de structure. C'est ce genre d'isomérie que Armstrong et Lowry ont appelé l'isomérie dynamique.

Technique des spectres d'absorption. — Dans l'étude expéri-

mentale de l'absorption, le choix d'une source convenable de lumière présente parfois des difficultés. Une source intense de lumière continue, s'étalant entre des régions spectrales très étendues, est difficile à réaliser. Un solide porté à une température extrêmement élevée est théoriquement la meilleure source de lumière. Malheureusement il est rare que de telles sources permettent d'étudier l'ultra-violet lointain.

La lampe de Nernst qui est particulièrement convenable pour l'étude de l'absorption ne permet guère de faire des observations au delà de $\lambda = 3.000$ U.A. La lumière de Drumond ne donne pas de meilleurs résultats.

Des essais très satisfaisants ont été faits dans mon laboratoire en portant à l'incandescence un aggloméré d'oxyde de thorium ayant la composition du bec Auer. Cet aggloméré était taillé en biseau et son arête était rendue incandescente par la flamme d'un chalumeau à acétylène et oxygène. Le spectre continu s'étendait jusqu'à $\lambda = 2,000$ U.A. A ce spectre continu se superposait le spectre de la flamme de l'acétylène.

Parfois on emploie, comme source, le cratère positif de l'arc au charbon, mais le spectre de l'arc s'y superpose de façon gênante. La lampe à mercure-tungstène de E. Urbain, munie d'une fenêtre de quartz, paraît remplir toutes les conditions désirables. Les raies du mercure ne sauraient être une gêne pour ce genre d'observations.

Lorsqu'il s'agit de larges bandes d'absorption, on peut employer l'arc jaillissant entre métaux riches en raies, tels que le fer, le nickel, le cobalt ou des alliages. L'alliage de fer et d'uranium est l'un des plus recommandables à cause du nombre colossal des raies d'uranium, qui sont distribuées à peu près uniformément dans toute l'étendue du spectre.

Les récipients, dans lesquels on place les substances étudiées, peuvent être de formes très variées. Ces formes se déduisent aisément des nécessités de chaque expérience. Pour étudier l'ultra-violet, les parois que traverse la lumière de la source doivent être en quartz.

La substance absorbante peut être placée en un point quelconque du trajet du faisceau lumineux utilisé, mais en géné-

ral, on la place entre la source et la fente. Pour obtenir un maximum de lumière, on met au point sur la fente une image aussi petite que possible de la source.

CHAPITRE VII

LA CONSTITUTION DES SPECTRES

§ 56. — **Les séries de raies**

Existence de différentes séries de raies dans un spectre. — Les faits qui ont été exposés dans les chapitres précédents montrent qu'un spectre n'est pas un bloc, mais un assemblage de séries de raies, qui peuvent prédominer tour à tour, suivant les circonstances les plus variées.

Il est en effet naturel de considérer comme raies d'une même série, celles qui se comportent de même, qui apparaissent ensemble dans les sources de lumière et qui se modifient de la même manière. Les procédés qui donnent, d'un élément, les spectres les plus simples, ne font apparaître alors que certaines de ses séries. La self-induction affaiblit certaines séries de raies et en renforce d'autres. Le champ magnétique dans l'effet Zeeman modifie les raies d'une série d'une certaine manière et les raies d'une série différente d'une autre manière. Les raies qui se prêtent dans l'arc ou l'étincelle au phénomène du renversement spontané appartiennent à d'autres séries que les raies qui restent brillantes. A des séries différentes appartiennent les raies courtes et les raies longues, etc.

Tous ces phénomènes imposent cette idée qu'un spectre se compose de différentes séries de raies.

D'autre part, les spectres présentent, dans un très grand nombre de cas, des régularités évidentes. La répartition des doublets ou des triplets, dans certains spectres, montre qu'il existe des séries de raies entre lesquelles *doit* exister une

dépendance nécessaire. Les raies des différentes séries présentent souvent des caractères très différents. C'est ainsi que Liveing et Dewar ont signalé dans plusieurs spectres des séries de raies étroites et des séries de raies nébuleuses qui se correspondent. Ces différences d'aspect permettent de reconnaître les raies de certaines séries et de se rendre compte que l'intervalle qui les sépare n'est pas quelconque et *doit* varier suivant une loi mathématique.

Si l'on a pu reconnaître successivement les raies d'une série nébuleuse, on pourra, en général, reconnaître les raies correspondantes d'une série étroite. La raie de la série nébuleuse est toujours plus forte que celle qui lui correspond dans la série étroite :

Elément		Lithium	Sodium			Potassium	
N° d'ordre de la raie dans la série		3	3	4	5	4_1	4_2
Série nébuleuse.	λ	4604	5687	4982	4670	5801	5783
	Intensité	8,0	9,5	9,0	3,5	9,5	9,0
Série étroite.	λ	4970	6156	5150	4751	5831	5812
	intensité	6,0	9,0	7,0	1,7	9,0	6,0

La largeur des raies nébuleuses varie avec l'intensité de la source. En général ces raies sont doubles et même, pour les éléments de poids atomique élevé, on remarque certaines raies nébuleuses secondaires du côté le plus réfrangible de chaque nébuleuse principale. Ces satellites se confondent avec les raies qu'elles accompagnent lorsque celles-ci sont très réfrangibles.

La sériation des raies d'un spectre présente un sens physique incontestable. On possède actuellement en dehors de l'effort mathématique fait à ce sujet, de très nombreux documents. Malheureusement ces documents sont encore incomplets et surtout ils auraient besoin d'être classés.

Nous verrons dans ce qui va suivre quel travail considérable a été fait pour représenter les séries de raies par des formules mathématiques. On est parvenu dans ces dernières années à se faire une idée assez précise de la manière dont les électrons doivent vibrer dans les sources de lumière et on a donné une théorie de ces mouvements qui s'accorde avec des formules de séries dont la rigueur est satisfaisante.

Doublets et triplets. Loi de Hartley. — Les doublets et surtout les triplets d'un spectre retiennent l'attention parce qu'ils se reproduisent, dans ce spectre, avec les mêmes caractères. Toutefois rien ne ressemble plus à un *doublet véritable* qu'un ensemble de deux lignes voisines quelconques. Les doublets véritables se distinguent cependant par quelques caractères qui sont communs à tous les doublets d'un même spectre. En particulier, ils suivent la loi de Hartley. D'après cette loi : *entre les composants des doublets ou des triplets du spectre d'un même élément, la différence des nombres d'oscillations est constante.*

Les nombres d'oscillation sont les inverses des temps périodiques d'oscillation :

$$N = \frac{1}{T} \cdot$$

Comme les temps périodiques sont eux-mêmes proportionnels aux longueurs d'onde :

$$\lambda = VT,$$

on peut remplacer les nombres d'oscillations par les inverses des longueurs d'onde :

$$\nu = \frac{1}{\lambda},$$

On donne en général à ν le nom de *fréquence*.

La loi de Hartley rend bien compte de ce fait que les doublets et les triplets paraissent de plus en plus resserrés, à mesure qu'on les observe dans des régions spectrales de plus grande réfrangibilité.

On doit à Rydberg une étude très détaillée de la loi de Hartley dont il a fait la base d'importantes recherches sur la sériation des raies spectrales.

Dans les tableaux suivants extraits du travail de Rydberg figurent les nombres d'oscillations n_1, n_2, n_3, des triplets du magnésium, du zinc et du cadmium. Les différences des nombres d'oscillations des trois composants d'un même triplet y sont désignées par ν_1 et ν_2. Les différences des nombres d'oscillations des composants correspondants de deux triplets consécutifs sont désignées par D.

Triplets du magnésium

		D		D		D	
n_1	1928,9	*677,1*	2606,0	*391,1*	2997,1	*230*	3228
ν_1	*4,0*		*3,9*		*3,9*		*6*
n_2	1932,9	*677*	2609,9	*391.1*	3001,0	*233*	3234
ν_2	*1,6*		*2,0*		*2*		*2*
n_3	1934,4	*677,4*	2611,9	*391,1*	3003,0	*233*	3236

Triplets du zinc

		D		D	
n_1	2079	*910*	2989	*582*	3571
ν_1	*39*		*39*		*38*
n_2	2118	*910*	3028	*581*	3609
ν_2	*18*		*18*		*20*
n_3	2137	*910*	3046	*583*	3629

Triplets du cadmium

		D		D	
n_1	1966	*801,5*	2767,5	*587,5*	3555
ν_1	*117*		*115,5*		*117*
n_2	2083	*800*	2883	*589*	3472
ν_2	*55*		*55*		*53*
n_3	2138	*800*	2938	*587*	3525

La loi de Hartley est relative aux différences ν_1 et ν_2. Les valeurs numériques contenues dans les tableaux précédents, montrent jusqu'à quel point ces différences peuvent être considérées comme constantes. Les différences D sont plus constantes que les premières ; mais les variations de D, qui

pourraient être considérées comme négligeables tiennent elles-mêmes aux légères variations de ν.

Les différences ν_1 et ν_2 satisfont sensiblement à la relation :

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = 2.$$

Le rapport des différences des fréquences des composants voisins d'un triplet est environ égal à 2.

En général, dans un triplet, le composant le moins réfrangible est le plus intense, et le composant le plus réfrangible le plus faible.

Voici, à ce sujet, quelques données numériques de M. Lecoq de Boisbaudran :

N° d'ordre des composants du triplet	Mg		Ca		Zn		Hg	
	λ	Intensité	λ	Intensité	λ	Intensité	λ	Intensité
1	5183	10,5	4457	3,5	4812	10,0	5460	10,5
2	5172	10,0	4437	2,7	4721	9,5	4357	9,5
3	5167	8,0	4425	2,2	4681	9,0	4047	3,5

Dans les raies doubles, dont sont formées les séries principales des métaux alcalins, le composant le plus réfrangible est le plus fort :

		K	Rb		Cs
Première série principale	λ	7661	7800	4202	4560
	i	*8,0*	*8,1*	*10,0*	*10,5*
Deuxième série principale.	λ	7699	7951	4216	4597
	i	*7,5*	*4,0*	*9,0*	*9,5*

Pour le sodium $D_2 = 5889$ est 1,59 fois plus intense que $D_1 = 5895$.

La formule de Balmer. — La nécessité de représenter les séries de raies par des formules mathématiques s'imposait. Cornu chercha d'abord à démontrer que l'on peut déduire les longueurs d'onde des raies d'une série par une transformation linéaire de celles d'une autre. Nordenskiold proposa ensuite de représenter les longueurs d'onde des raies d'un spectre par la relation :

$$\lambda = Ka^n,$$

n étant un nombre entier, a et K des constantes. Mais malgré l'accord de cette formule avec certaines observations, dans un très grand nombre de cas, les constantes variaient jusqu'au double de l'erreur admissible.

La question en était là, lorsqu'en 1885, Balmer parvint à exprimer, par une formule rigoureuse, la dépendance qui existe entre les lignes principales du spectre de l'hydrogène, L'ensemble de ces lignes principales constitue le spectre secondaire de ce gaz, c'est-à-dire le spectre que l'on observe lorsque le circuit du tube de Geissler contient un condensateur.

La formule de Balmer est la suivante :

$$\lambda_m = N \frac{m^2}{m^2 - 4},$$

N est une constante et m le numéro d'ordre de la raie spectrale dans la série.

Balmer établit cette formule en exprimant par des fractions rationnelles les rapports des longueurs d'onde de 4 raies de l'hydrogène, observables dans la partie visible du spectre.

La loi de Balmer a été vérifiée successivement par Ames, Cornu, Evershed, etc... Cette formule donne, au cent millième près, les longueurs d'onde de 29 raies de l'hydrogène, quand on fait successivement $m = 3, 4, 5.... 32$.

Parmi ces raies se trouvent non seulement celles que l'on peut observer avec les tubes de Geissler, mais encore certaines raies qui ont été découvertes par Hale, Deslandres et Pickering dans certaines étoiles riches en hydrogène et dans les protubérances du soleil.

La formule de Balmer peut être mise sous la forme :

$$\frac{1}{\lambda} = N \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right].$$

Cette forme présente l'avantage de faire figurer au premier membre la fréquence. Nous verrons en effet que les lois simples se rapportent toujours aux inverses des longueurs d'onde, c'est-à-dire aux fréquences.

Pickering a observé, dans le spectre de l'étoile ζ Poupe de la constellation du Navire, une série de raies satisfaisant à la relation :

$$\frac{1}{\lambda} = N \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{\left(m + \frac{1}{2}\right)^2} \right].$$

La constante N est la même que dans la formule précédente ; *m* peut prendre successivement les valeurs 1, 2, 3... Il est bien difficile de douter que cette série de raies n'appartienne à l'hydrogène. Non seulement ces raies accompagnent celles de l'hydrogène dans des étoiles où ce gaz prédomine comme dans ζ Poupe, mais encore, d'après l'état de nos connaissances sur la question des séries de raies spectrales, cette formule ne peut convenir qu'à l'hydrogène. Cependant on n'est pas parvenu à obtenir dans les laboratoires cette série de raies spectrales.

Séries de raies des spectres de lignes d'après Kayser et Runge, d'après Rydberg, d'après Ritz. Loi de Ritz. — Les recherches les plus importantes sur les séries de raies sont dues à Kayser et Runge, à Rydberg et enfin à Ritz. Les premiers d'entre ces auteurs, Kayser et Runge et Rydberg n'ont fait aucune théorie particulière sur la constitution des atomes. Leur principal souci fut de représenter aussi rigoureusement que possible par une formule générale la distribution des raies d'un spectre. Ritz a perfectionné ces formules de telle sorte qu'elles sont actuellement exactes à près du cent millième. L'écart entre les longueurs d'onde des raies calculées et des raies observées est de l'ordre des erreurs expérimentales.

Toutes ces formules dérivent de la formule de Balmer. Celle-ci peut être mise sous la forme :

$$\frac{1}{\lambda_m} = A + Bm^{-2} .$$

Le second membre peut être considéré comme un développement en série limité à ses deux premiers termes. Si l'on augmente le nombre des termes on pourra obtenir entre le calcul et l'observation une précision plus grande.

Kayser et Runge se sont arrêtés à la formule :

$$\frac{1}{\lambda_m} = A + Bm^{-2} + Cm^{-4} .$$

Suivant les valeurs attribuées aux constantes A, B et C, on obtient ce que Kayser et Runge ont appelés les *séries principales* et les *séries secondaires.*

Il est très remarquable que, pour les mêmes valeurs des coefficients B et C, la plupart des éléments qui figurent dans la première et dans la troisième colonne de la classification de Mendeleeff (N*a*, K, R*b*, C*s*, C*u*, A*g* — A*l*, I*n*, T*l*) admettent deux séries de raies que ces auteurs ont désignées du nom de *séries complémentaires*. Kayser et Runge pensent que tous les éléments admettent deux semblables séries.

Rydberg, dont nous analyserons le travail dans ce chapitre, a proposé la formule :

$$\frac{1}{\lambda_m} = A + \frac{B}{(m + c)^2} .$$

Si l'on développe le second membre en série, on obtient en se limitant aux trois premiers termes :

$$\frac{1}{\lambda_m} = A + Bm^{-2} + Cm^{-3} .$$

La formule de Rydberg peut encore être mise sous la forme :

$$\frac{1}{N\lambda} = \frac{1}{(n + a)^2} - \frac{1}{(m + a')^2} .$$

Si l'on met la formule de Balmer sous une forme analogue on obtient :

$$\frac{1}{N\lambda} = \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} .$$



Ritz a proposé de modifier la formule de Rydberg de la manière suivante :

$$\frac{1}{N\lambda} = \frac{1}{\left(n + a + \frac{b}{n^2}\right)^2} - \frac{1}{\left(m + a' + \frac{b'}{m^2}\right)^2}.$$

Le coefficient N est le même pour tous les éléments. Les coefficients a, b, a', b', diffèrent d'un élément à l'autre.

Les raies d'un élément s'obtiennent au moyen de quatre formules analogues :

$$(1) \quad \frac{1}{N\lambda} = \frac{1}{\left(n + a + \frac{b}{n^2}\right)^2} - \frac{1}{\left(m + a' + \frac{b'}{m^2}\right)^2},$$

$$(2) \quad \frac{1}{N\lambda} = \frac{1}{\left(n + a + \frac{b}{n^2}\right)^2} - \frac{1}{\left(m + a'' + \frac{b''}{m^2}\right)^2},$$

$$(3) \quad \frac{1}{N\lambda} = \frac{1}{\left(n + a' + \frac{b'}{n^2}\right)^2} - \frac{1}{\left(m + a'' + \frac{b''}{m^2}\right)^2},$$

$$(4) \quad \frac{1}{N\lambda} = \frac{1}{\left(m + a + \frac{b}{m^2}\right)^2} - \frac{1}{\left(n + a + \frac{b}{n^2}\right)^2}.$$

Si dans la formule (1) on fait $m = 1\frac{1}{2}$ et $n = 2, 3, 4....$ on obtient la série principale de Kayser et Runge.

Si l'on fait $n = 2$ $m = 2\frac{1}{2}, 3\frac{1}{2}, 4\frac{1}{2}....$ on obtient la deuxième série secondaire.

Si l'on fait $n = 3$ $m = 2\frac{1}{2}, 3\frac{1}{2}, 4\frac{1}{2}....$ on obtient un certain nombre de raies qui peuvent être observées.

La formule (2) dérive de la première en remplaçant a', b' par de nouvelles constantes a'', b''. Elle représente un certain nombre de raies observées ; et si l'on fait $n = 2$ $m = 3, 4, 5....$ on obtient la première série secondaire, qui pour une valeur $m = \infty$ admet la même limite que la deuxième.

La formule (3) résulte d'une combinaison de a' b' avec a'', b''. Elle représente encore des lignes observées.

La formule (4) qui résulte d'une combinaison de la série principale avec elle-même ne donne des raies observées que pour certains éléments : le lithium et le sodium, par exemple.

De cet ensemble de résultats (1), on peut conclure avec Ritz :

1° Que les lois simples se rapportent toujours à $\frac{1}{\lambda}$ c'est à-dire à la fréquence ;

2° Qu'en faisant augmenter l'un ou l'autre des nombres entiers, les fréquences ont la même limite ;

3° Que chacun des deux termes de la formule a en quelque sorte une existence séparée et que l'on obtient les raies d'un spectre en combinant de diverses manières, entre eux, de tels termes.

L'énoncé suivant constitue la *loi de Ritz* :

Par l'addition ou la soustraction des fréquences de deux lignes ou séries observées, on obtient la fréquence d'une nouvelle ligne ou série de lignes.

Les erreurs sont de l'ordre des incertitudes expérimentales. Une pareille loi est évidemment d'une importance capitale et le plus beau résultat qui ait été atteint dans cette voie.

Spectres de bandes. Lois de Deslandres. — On sait que les bandes d'un spectre électrique peuvent être résolues en raies très rapprochées les unes des autres. Ces bandes sont toujours dissymétriques et à partir d'une ligne forte appellée tête de bande, elles s'estompent graduellement de telle sorte que les différentes lignes dont la bande se compose diminuent graduellement d'intensité. La répartition de ces lignes dans une bande suit manifestement une loi mathématique. En désignant par m le numéro d'ordre de l'un des composants compté à partir de la tête de bande, la loi de répartition est, d'après M. Deslandres auquel on doit les recherches les plus étendues sur les spectres de ce genre :

$$\frac{1}{\lambda_m} = a + bm^2.$$

(1) W. Ritz, Les spectres de lignes et la constitution des atomes. *Revue générale des sciences*, p. 171 (1909).

Les têtes de bandes sont elles-mêmes réparties dans le spectre suivant une loi analogue :

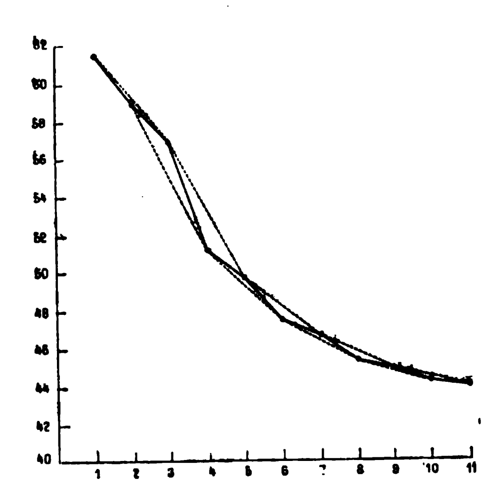
$$\frac{1}{\lambda_m} = A + Bm + Cm^2.$$

D'après Kayser et Runge ces formules exprimeraient des lois approchées. En considérant les seconds membres comme les premiers termes de développements en série, on obtiendrait sans doute, des formules plus rigoureuses.

§ 57. — La constitution des spectres d'émission d'après Rydberg

Détermination graphique des séries. — Rydberg a d'abord représenté graphiquement la distribution des raies doubles ou triples du sodium, du potassium, du magnésium, du calcium et du zinc.

Faisant abstraction de toute conception *a priori* sur le mécanisme atomique qui est la cause des raies spectrales, il s'est borné à considérer les raies d'un spectre comme les ter-



mes successifs de séries. En d'autres termes, il les a envisagé comme des fonctions des nombres entiers consécutifs.

Si l'on prend comme ordonnées les longueurs d'onde,

comme abscisses les numéros d'ordre des doublets ou des triplets d'un spectre, on obtient pour les divers composants de ces doublets ou de ces triplets, deux ou trois courbes analogues à celle qui est représentée dans la figure.

Si on substitue aux longueurs d'onde leurs inverses, c'est-à-dire les fréquences, ces courbes, d'après la loi de Hartley, deviennent parallèles.

Nous n'aurons donc qu'à connaître l'une de ces courbes pour connaître les autres et caractériser un spectre.

Prenons le sodium comme exemple ; nous ne considérons qu'un seul composant des doublets :

λ	8199	6160	5895	5687	5155	4983
Nos d'ordre	1	2	3	4	5	6
λ	4751,4	4667,2	4543,6	4496,4	4423	4393
Nos d'ordre	7	8	9	10	11	12

Nous voyons que si l'on excepte la raie n° 3 (1), le tracé obtenu en joignant ces points par des droites, présente des angles dont les sommets sont tournés alternativement vers la droite et vers la gauche. Si l'on joint les sommets de droite par une courbe et les sommets de gauche par une autre, on obtient deux courbes parfaitement régulières.

De cette manière on révèle l'existence de quatre séries différentes de raies pour le sodium.

Quelqu'arbitraire que paraisse cette manière de procéder, elle répond à une réalité physique, car les raies de la première courbe sont nébuleuses et celles de la seconde étroites. On retrouve donc ainsi les séries étroites et nébuleuses qui d'après Liveing et Dewar se correspondent.

Forme de la fonction. — Il paraissait assez probable que les courbes précédentes admettaient des asymptotes parallèles aux axes des coordonnées. En supposant que ces courbes fussent des hyperboles équilatères leur équation eut été :

$$[\lambda - \lambda_0][m + \mu] = C,$$

(1) La raie n° 3 appartient à une série différente des précédentes.



d'où :

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{C}{m - \mu},$$

mais les λ calculés avec cette formule présentent, avec les valeurs observées, des écarts qui dépassent de beaucoup les erreurs d'observations, et la formule hyperbolique précédente n'est pas admissible.

Remarquons dès maintenant qu'il y a avantage, étant donné la loi de Hartley, à remplacer les longueurs d'onde par les fréquences. Car si l'on connaît la formule convenable pour une série, on en déduira celle des autres en ajoutant les différences des fréquences ν pour les composants des doublets, ν_1 et ν_2 pour les composants des triplets.

Les longueurs d'onde étant exprimées en unités Angstrœm (10^{-7} mm.), les nombres d'oscillations seront en négligeant la dispersion de l'air :

$$n = \frac{10^8}{\lambda}.$$

n représente le nombre d'ondes contenues dans un centimètre de longueur, dans l'air sous la pression de 760 mm. de mercure et à 16° centigrades.

Cela posé, cherchons comment varie la différence des nombres d'ondes d'un terme à l'autre d'une même série, pour des éléments différents.

Séries étroites			Séries nébuleuses		
Li	Na		Li	Na	
	Série 1	Série 2		Série 1	Série 2
3290,2	3165,6	3159,0	5338,3	5386,7	5386,8
1694,5	1647,0	1655,6	2476,7	2484,9	2477,0
			1349,5	1357,9	1363,9

Nous prendrons comme exemple le sodium et le lithium. Le lithium qui n'a pas de doublets n'admet que deux séries : une série étroite et une série nébuleuse. Le sodium en admet quatre.

Les différences Δn des nombres d'ondes des raies du sodium et du lithium qui se correspondent restent du même ordre de grandeur Cette remarque s'applique à toutes les séries des éléments. Il en résulte que si l'on porte, suivant deux axes de coordonnées, les différences Δn et les numéros d'ordre m des raies, on obtiendra des courbes qui ne se couperont pas à distance finie et qui, selon toute vraisemblance, pourront se superposer par un déplacement convenable, parallèle à l'axe des Δn.

Si l'une de ces courbes est représentée par la fonction :

$$\Delta n = f(m),$$

les autres le seront par la fonction :

$$\Delta n = f(m + \mu).$$

Quelle que soit la forme de la fonction, les constantes seront les mêmes pour toutes les séries des éléments, sauf la constante μ.

L'équation d'une série quelconque sera dès lors :

$$n = n_0 - f(m + \mu).$$

Il reste à déterminer la forme de la fonction f.

Mais puisque toutes les séries admettent les mêmes constantes, sauf μ, il suffit de mettre sous cette forme la loi de Balmer pour connaître, non seulement les constantes communes à tous les éléments, mais encore la forme de la fonction f.

Si dans la formule de Balmer :

$$\lambda_m = N \frac{m^2}{m^2 - 4},$$

on remplace $\frac{1}{\lambda m}$ par n ; et N par n_0, on obtient :

$$n = n_0 - \frac{4n_0}{m^2}.$$

On en déduit que pour une série quelconque d'un élément quelconque on a, en posant $N_0 = 4n_0$:

$$n = n_0 - \frac{N_0}{(m + \mu)^2}.$$

Formule dans laquelle $N_0 = 109721{,}6$ quels que soient la série et l'élément qui s'y rapportent.

Relations entre les séries d'un même élément. — Rydberg ne considère la formule précédente que comme une première approximation. Il espère que les résultats qu'il a obtenus, déduits, sans hypothèses des recherches expérimentales, permettront de déterminer plus tard la véritable fonction des raies spectrales, quand de nouvelles expériences auront fourni des chiffres plus précis et en plus grand nombre, et que son travail aura reçu la sanction d'une théorie objective. Ce sera l'œuvre de Ritz. Avant d'exposer les idées de Ritz, nous allons voir comment la formule de Rydberg s'applique aux spectres des différents éléments.

Les métaux alcalins donnent trois espèces de séries de raies : les raies étroites, les raies nébuleuses et les raies principales qui sont également étroites. Dans les spectres des métaux lourds, on trouve, en outre des séries nébuleuses secondaires.

Les séries étroites et nébuleuses sont formées de raies doubles ou triples dont les fréquences présentent des différences constantes pour chaque élément (loi de Hartley).

Le lithium paraît ne pas avoir de raies doubles ; mais ce fait mériterait confirmation, car la différence des nombres d'ondes croissant un peu plus vite que le carré du poids atomique, il se pourrait que pour le lithium qui est un élément de poids atomique très petit (Li = 7) on ne soit pas parvenu à dédoubler chacune de ses raies. On a, en effet :

Pour le sodium : $\nu = 14{,}6$.

Pour le thallium : $\nu = 7784{,}2$.

En combinant les remarques précédentes avec la loi de Hartley, on peut énoncer la loi suivante :

Chaque élément possède deux ou trois séries étroites, parallèles entre elles, et autant de séries nébuleuses également paral-

lèles, caractérisées par des fréquences telles que la différence des termes correspondants est constante pour chaque élément.

n_1, n_2 et n_3 étant les valeurs de n_0 pour les séries d'un même élément, on a pour les spectres à triplets :

$$n = n_1 - \frac{N_0}{(m + \mu)^2},$$
$$n = n_2 - \frac{N_0}{(m + \mu)^2},$$
$$n = n_3 - \frac{N_0}{(m + \mu)^2},$$

avec :

$$n_2 - n_1 = \nu_1,$$
$$n_3 - n_2 = \nu_2,$$

et sensiblement :

$$\nu_2 = \frac{1}{2} \nu_1.$$

La présence d'un triplet dans un spectre implique donc l'existence d'au moins six séries, trois étroites et trois nébuleuses.

Cherchons maintenant quelle relation peut exister entre les séries étroites et les séries nébuleuses.

Valeurs de n_0

Elément	1re série étroite	1re série nébuleuse	Différence
—	—	—	—
Li	28601,1	28598,5	+ 2,6
Na	24485,9	24481,5	+ 4,1
K	21959,0	21983,0	— 24,0

On voit que les différences sont pour ainsi dire négligeables. Les séries correspondantes des groupes étroits et nébuleux admettent donc la même valeur de la constante n_0.

Nous avons déjà fait, dans un paragraphe précédent, allusion à ce fait que nous pouvons exprimer de la manière suivante :

Les fréquences ou les longueurs d'onde des séries correspondantes des groupes étroits et nébuleux admettent sensiblement

les mêmes limites quand le numéro d'ordre des termes croît indéfiniment.

Les formules suivantes conviennent donc à un élément aux raies triples :

$$n = n_1 - \frac{N_0}{(m+\sigma)^2}, \qquad n = n_1 - \frac{N_0}{(m+\delta)^2},$$
$$n = n_2 - \frac{N_0}{(m+\sigma)^2}, \qquad n = n_2 - \frac{N_0}{(m+\delta)^2},$$
$$n = n_3 - \frac{N_0}{(m+\sigma)^2}, \qquad n = n_3 - \frac{N_0}{(m+\delta)^2}.$$

La somme $\delta + \sigma$ est à peu près constante chez les éléments du même groupe chimique :

Elément	$\delta + \sigma$
{ Glucinium . . .	1,1101
{ Magnésium. . .	1,1378
{ Aluminium . .	0,9777
{ Gallium. . . .	0,9926

Passons aux séries principales :

Chaque métal alcalin en contient deux bien différentes. L'une a reçu le nom de *série forte* et l'autre de *série faible* ; cette dernière renferme des raies moins réfrangibles que la précédente, pour la même valeur de *m*.

Dans le spectre du lithium, les raies paraissent simples. On ne connaît, semble-t-il, qu'une seule raie double de cette nature dans le spectre du cæsium.

Dans les spectres du sodium, du potassium et du rubidium, les différences des fréquences diminuent à mesure que les raies sont plus réfrangibles.

Ainsi pour le potassium :

m	*1*	*2*	*3*
n { Série forte. . .	13049,7	24735,5	29039,4
n { Série faible . .	12993,3	24714,1	29027,6
Différence des *n* . .	*56,4*	*21,5*	*11,8*

Il s'ensuit que *les valeurs des fréquences des deux séries principales d'un élément tendent vers la même limite.*

La relation qui existe entre les séries principales et les séries étroites est plus nette encore, car *les différences des fréquences des raies doubles principales s'identifient sensiblement avec les différences des fréquences des raies doubles des séries étroites et nébuleuses du même élément.*

		Na	K	Rb
Différence des fréquences pour les composants des doublets.	Séries principales . .	17,3	56,4	243,5
	Séries étroites . . .	14.6	56,3	236,0
	Différence	+ 2,7	+ 0,1	+ 7,5

Il paraît même y avoir une relation plus intime entre les deux séries qui ne sont, sans doute, que les parties différentes d'une même série à deux variables.

Ainsi, considérons le spectre du lithium. On a pour la série étroite :

$$n = 28601,1 - \frac{109721,6}{(m + 0,5951)^2}.$$

Pour la série principale :

$$n = 43487,7 - \frac{109721,6}{(m + 0,9596)^2}.$$

Faisons $m = 1$.

On a pour la série étroite :

$$\frac{109721,6}{1,5951^2} = 43123,7.$$

Pour la série principale :

$$\frac{109721,6}{1,9596^2} = 28573,1.$$

On voit que le nombre 43123,7 (série étroite) se rapproche beaucoup de la valeur $n_0 = 43487,7$ de la série principale. De même le nombre 28573,1 (série principale) se rapproche beaucoup de la valeur $n_0 = 28601,1$ de la série étroite.

On peut donc mettre n_0 sous la forme :

$$\frac{N_0}{(m + \mu)^2}.$$

On a ainsi pour la série étroite :

$$\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,9586)^2} - \frac{1}{(m + 0,5951)^2},$$

et pour la série principale ;

$$\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,5884)^2} - \frac{1}{(m + 0,9596)^2}.$$

Or si l'on effectue les calculs, on trouve que les nombres 0,9586 et 0,5884 sont trop petits, ce qui rend probable 0,9596 et 0,5891.

On aurait donc sans doute des constantes égales, si on savait les calculer d'après une formule exacte.

Pour le sodium on a :

$$\text{Séries étroites} \begin{cases} \dfrac{n}{N_0} = \dfrac{1}{(1 + 1,1168)^2} - \dfrac{1}{(m + 0,6445)^2}, \\ \dfrac{n}{N_0} = \dfrac{1}{(1 + 1,1162)^2} - \dfrac{1}{(m + 0,6445)^2}, \end{cases}$$

d'où pour les séries principales :

$$\text{Séries principales} \begin{cases} \dfrac{n}{N_0} = \dfrac{1}{(1 + 0,6445)^2} - \dfrac{1}{(m + 1,1168)^2}, \\ \dfrac{n}{N_0} = \dfrac{1}{(1 + 0,6445)^2} - \dfrac{1}{(m + 1,1162)^2}, \end{cases}$$

Les calculs ont donné :

$$\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,6231)^2} - \frac{1}{(m + 1,1091)^2},$$

$$\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + 0,6331)^2} - \frac{1}{(m + 1,1083)^2}.$$

Il résulte de là que les composants d'une raie double d'une série étroite, correspondent aux composants d'une raie double principale, de telle manière que la raie la moins réfrangible de la première est analogue à la raie la plus réfrangible de la seconde. Au point de vue de l'intensité, c'est le composant le moins réfrangible d'une raie double étroite qui est le plus intense, c'est le contraire pour les composants d'une raie double principale.

On constate enfin que *la constante n_0 des raies secondaires et celle des raies nébuleuses tend vers une même limite.*

Résumé des systèmes de séries de Rydberg. — Il y a d'après ce qui précède, quatre espèces de séries. Prenons comme exemple un élément à raies triples :

1° *Groupe nébuleux*

1re série nébuleuse $\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1+\mu_1)^2} - \frac{1}{(m+\delta')^2}$;

2e série nébuleuse $\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1+\mu_2)^2} - \frac{1}{(m+\delta')^2}$;

3e série nébuleuse $\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1+\mu_3)^2} - \frac{1}{(m+\delta')^2}$.

2° *Groupe (nébuleux) secondaire*

1re série secondaire $\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1+\mu_1)^2} - \frac{1}{(m+\delta'')^2}$;

2e série secondaire $\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1+\mu_2)^2} - \frac{1}{(m+\delta'')^2}$;

3e série secondaire $\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1+\mu_3)^2} - \frac{1}{(m+\delta'')^2}$.

3° *Groupe étroit*

1re série étroite $\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1+\mu_1)^2} - \frac{1}{(m+\sigma)^2}$;

2e série étroite $\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1+\mu_2)^2} - \frac{1}{(m+\sigma)^2}$;

3e série étroite $\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1+\mu_3)^2} - \frac{1}{(m+\sigma)^2}$.

4° *Groupe principal*

1re série principale $\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1+\sigma)^2} - \frac{1}{(m+\mu_1)^2}$;

2e série principale $\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1+\sigma)^2} - \frac{1}{(m+\mu_2)^2}$;

3e série principale $\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1+\sigma)^2} - \frac{1}{(m+\mu_3)^2}$.

§ 58. — La théorie des séries spectrales d'après Ritz (1)

Les nombres calculés à l'aide des formules de Rydberg ne

(1) Ce paragraphe et le suivant forment un résumé de l'article de Ritz paru dans la *Revue générale des sciences* (*l. c.*).

différaient pas sensiblement des longueurs d'onde à l'époque où parut son travail (1897). L'étude qui précède montre cependant que ces formules ne pouvaient être qu'approchées. Depuis cette époque, les mesures ont été refaites pour la plupart avec une précision telle que les différences entre les nombres calculés et les nombres observés dépassaient souvent les limites des erreurs expérimentales. Il était donc nécessaire de corriger les formules de Rydberg. Malgré ces corrections, les lois de Rydberg ont conservé leur valeur et ont même gagné en intérêt. Les nouvelles formules de Ritz présentent la rigueur désirable et ont étendu encore notre connaissance des lois auxquelles obéissent les raies spectrales et les séries.

Il restait à édifier, à partir de ces formules, une théorie de la constitution des atomes dans les sources de lumière. Ritz a posé les bases d'une telle théorie.

La théorie de Ritz se rattache directement aux actuelles doctrines de l'électronique.

Jusqu'alors les théoriciens, en cherchant à appliquer aux vibrations dont les sources lumineuses sont le siège les équations qui s'appliquent aux vibrations élastiques ordinaires, s'étaient heurté à une difficulté à peu près insurmontable.

Ces équations sont de second ordre par rapport aux fréquences. En d'autres termes, les fréquences y figurent par leur carré. Or les lois simples relatives aux séries de raies spectrales se rapportent, ainsi que nous venons de le voir, non pas aux carrés des fréquences, mais aux fréquences ellesmêmes. Ce n'est que dans des cas très particuliers qu'il serait possible d'extraire algébriquement la racine carré de la fréquence dans les équations du mouvement vibratoire où figure son carré.

Cette difficulté disparaît si la fréquence des oscillations est supposée proportionnelle à la force qui sollicite les particules oscillantes, et si celles-ci sont astreintes à vibrer dans un plan donné.

Ritz admet que cette force est due à un champ magnétique.

Etant donné l'ordre de grandeur des fréquences, le champ magnétique doit être très puissant et atteindre environ 10^8 Gauss.

Or, d'après la théorie du magnétisme de P. Langevin et de P. Weiss, les atomes seraient le siège de champs magnétiques d'au moins 10^7 Gauss ; et, d'après Humphreys, le déplacement des raies spectrales sous l'influence de la pression s'explique si l'on suppose que les atomes sont le siège de champs magnétiques d'environ 10^7 Gauss.

L'hypothèse de Ritz trouve son appui dans des théories antérieures et rentre ainsi dans le cadre des nouvelles théories de la physique moderne.

Les champs magnétiques intenses, auxquels seraient dues les vibrations qui donnent les raies spectrales, proviendraient de divers pôles magnétiques distribués à l'intérieur des atomes suivant des lois géométriques simples.

De ces pôles émaneraient des champs H et H'. Les composantes de ces champs H_n, H_n' normales au plan de vibration de chaque particule détermineraient la fréquence de son mouvement circulaire. Si la composante H_n existe seule, la particule a une fréquence ν ; si les composantes H_n et H_n' existent simultanément, elles s'ajoutent et la fréquence est $\nu + \nu'$.

Telle est l'interprétation théorique que Ritz a donné de sa loi.

La constitution magnétique des atomes d'après Ritz. — La formule de Balmer peut être mise sous la forme

$$\frac{1}{\lambda} = N\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

Il nous suffira de donner une interprétation physique de n, de m et surtout de N qui est une *constante universelle* qui se trouve dans toutes les formules de séries.

Supposons qu'un aimant agisse sur un corpuscule placé sur le prolongement de la ligne des pôles. Il est à une distance γ_1 du premier pôle et à une distance γ_2 du second. Si μ désigne la charge de ces pôles, la fréquence du corpuscule, qui vibrera dans un plan normal à la direction de l'aimant, sera d'après

l'hypothèse de Ritz :

$$\frac{1}{\lambda} = A\mu\left(\frac{1}{\gamma_1^2} - \frac{1}{\gamma_2^2}\right)$$

Le facteur A ne doit dépendre que de la charge et de la masse du corpuscule. Pour passer de cette équation à la formule de Balmer, il suffit de poser :

$$\gamma_1 = na \text{ et } \gamma_2 = ma.$$

Ritz suppose que l'aimant est composé d'un nombre arbitraire de petits aimants de longueur a et placés bout à bout. L'action de ces aimants est évidemment la même que celle de l'aimant primitif. L'aimant est, d'autre part, rattaché d'une facon rigide à l'élément de surface ou le corpuscule est astreint à vibrer, par des particules non magnétiques de longueur a. Dès lors les distances γ_1 et γ_2 sont des multiples de a.

On a donc :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{A\mu}{a^2}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

$$N = \frac{A\mu}{a}.$$

Pour interpréter les différentes séries d'un élément quelconque, il faut supposer que l'aimant peut changer d'orientation et que plusieurs aimants, disposés suivant des lois géométriques simples, peuvent agir sur le corpúscule.

Les aimants font partie constitutive des atomes. Comme la constante N est la même pour tous les corps, les particules magnétiques élémentaires doivent être les mêmes pour les atomes de tous les éléments, ainsi qu'on l'admet déjà pour les corpuscules lumineux.

Outre le corpuscule, l'aimant élémentaire devient un constituant universel de la matière.

Des mouvements rotatoires ou circulatoires de charges électriques sont absolument nécessaires pour expliquer le magnétisme.

Pour expliquer la nature des particules non magnétiques dont la rigidité impose au corpuscule de vibrer dans un certain plan, on peut faire bien des hypothèses. Mais ce qui est

essentiel, c'est que chaque atome doit présenter au moins deux pôles équidistants et susceptibles de prendre des positions différentes.

L'énergie de ces systèmes atomiques est purement électromagnétique.

§ 59. — Les séries de Raies et le phénomène de Zeemann

Décompositions anomales.— Lord Kelvin avait supposé que, dans un corps transparent, un champ magnétique produisait une rotation moléculaire et que cette rotation devait, par suite, exercer une influence sur les ondes lumineuses polarisées circulairement. Si la rotation moléculaire était de même sens que la rotation lumineuse, celle-ci devait s'accélérer : dans le cas contraire, elle devait être retardée. On devait donc pouvoir observer un dédoublement des raies spectrales dans un champ magnétique puissant.

Lorentz en 1895 développa cette théorie, et calcula *a priori* ce dédoublement. Dans le cas où la lumière est observée parallèlement aux lignes de force, une raie devait se dédoubler en deux composantes polarisées circulairement en sens inverses.

Dans le cas où la lumière est observée normalement aux lignes de force on devait observer trois composantes dont l'une conservait la place de la raie spectrale primitive. Cette raie devait être polarisée normalement aux lignes de force et les deux autres, situées de part et d'autre de la précédente, devaient être polarisées parallèlement aux lignes de force.

Zeemann put observer le premier le phénomène. En vérifiant la théorie de Lorentz, il prouva l'existence des électrons, atomes d'électricité dont se composent les atomes matériels.

Le phénomène de Zeemann a été observé, non seulement pour les différents spectres d'émission, mais encore pour les spectres d'absorption (J. Becquerel).

Les perfectionnements apportés dans les méthodes expéri-

mentales montrèrent bientôt que le phénomène est souvent plus compliqué que ne permettait de le prévoir la théorie de Lorentz.

D'après cette théorie, dans une ligne détriplée, l'intensité de la composante centrale devait être égale à la somme des intensités des deux autres : mais on a observé des cas où les composantes extérieures étaient plus intenses que la composante centrale. On a signalé, d'autre part, d'autres anomalies :

C'est ainsi que, si le pouvoir séparateur du spectroscope est suffisant, on peut observer quatre composantes de la ligne D_1 du sodium ; la ligne centrale du triplet est remplacée par un doublet.

Les trois composantes de la ligne D_2 sont dédoublées elles-mêmes de sorte qu'au lieu d'un triplet on observe un sixtet.

Tout d'abord, on attacha moins d'importance aux décompositions compliquées qu'aux types simples, conformes à la théorie de Lorentz. Mais on pensa ensuite que les raies d'une même série spectrale devaient être modifiées de la même manière.

Loi de Preston. — La loi de Preston affirme que les raies d'une même série sont également influencées par l'effet Zeemann et qu'en outre les séries correspondantes des spectres des différents éléments d'une même famille se comportent à cet égard de la même manière.

La première partie de cette loi a été vérifiée par Runge et Paschen avec le spectre du mercure. Pour vérifier la deuxième, ces auteurs ont comparé le spectre du mercure avec ceux du magnésium, du calcium, du strontium, du zinc et du cadmium. Les observations ont porté sur les raies de la deuxième série secondaire. Les composants des triplets de cette série ont été décomposés de la même manière que pour le mercure.

Les quadruplets de la série D_1, et les sextuplets de la raie D_2 du sodium peuvent être également observés pour les lignes des deuxièmes séries secondaires du cuivre et de l'argent.

Mais, dans ces derniers temps, Miller a signalé que les raies

d'un certain nombre de métaux ne suivent pas la loi de Preston ; et Lohmann, qui a étudié complètement le spectre de l'hélium à ce point de vue, a montré que ce spectre n'obéit pas à cette loi.

La loi de Preston n'est donc pas une loi rigoureuse. Cependant, étant donné qu'elle s'applique dans la majorité des cas, elle peut rendre des services pour la sériation des raies des spectres très compliqués dont l'étude serait presqu'inabordable, si l'on ne se fiait à quelque règle de ce genre. La méthode a donné d'excellents résultats pour le tungstène, au moins pour les radiations pas trop réfrangibles, car pour ces dernières, les décompositions sont très peu nettes et l'on est en outre gêné par l'absorption de l'air.

Règle de Runge. — Certains spectres présentent un nombre si considérable de triplets qu'il devient très difficile de les grouper et de mettre de l'ordre dans les observations. Dans ce cas, il y a intérêt à tenir compte à la fois des différences qualitatives et des différences quantitatives que l'on peut remarquer; mais les erreurs d'observation se multiplient inévitablement. On peut en restreindre le nombre en appliquant la règle de Runge.

D'après cette règle, dans le cas de décompositions compliquées, les différences des fréquences entre les composantes et la raie initiale sont des multiples d'une partie aliquote de la différence normale:

La différence normale est donnée par la relation

$$a = \frac{e}{m} \frac{R_0}{2C},$$

expression dans laquelle C représente la vitesse de la lumière dans le vide, R_0 l'intensité du champ magnétique extérieur et $\frac{e}{m}$ le rapport de la charge à la masse d'un électron. Ce rapport a été calculé dans le cas des rayons cathodiques lents :

$$\frac{e}{m} = 5,24 \times 10^{17}.$$

Lohmann a appliqué la règle de Runge dans son étude du

spectre du Néon. Ses observations se rapportent à la région jaune du spectre ; les parties aliquotes sont $\frac{a}{2}$, $\frac{a}{6}$ et $\frac{a}{12}$. La règle de Runge s'applique d'autant mieux que les parties aliquotes sont plus grandes. Si la partie aliquote $\frac{a}{n}$ est petite et que la règle s'applique mal, il y a bien des chances pour qu'elle s'applique avec $\frac{a}{n+1}$ ou $\frac{a}{n-1}$.

Il est certain que la règle de Runge laisse place à bien des incertitudes, aussi, ce qu'il y a peut-être de plus remarquable dans cette règle c'est que les valeurs observées concordent généralement avec la valeur $\frac{e}{m}$.

Elle présente donc un sens précis pour les électrons qui ont un rapport $\frac{e}{m}$ normal. Cette règle ne s'applique pas, en conséquence, dans le cas des solides ou liquides pour lesquels les rapports $\frac{e}{m}$ ont des valeurs anormales. D'autre part, les métaux ferromagnétiques présentent à cet égard de nombreuses singularités.

§ 60. — Les relations entre les spectres et les poids atomiques

Loi de M. Lecoq de Boisbaudran. — Le plus ancien travail sur la comparaison des spectres, relativement à la position de leurs lignes dans l'échelle spectrale est de Mitscherlisch. Cet auteur avait remarqué une certaine analogie dans les spectres des divers sels haloïdes de chaque élément du groupe alcalino-terreux. Il pensa même établir quelques lois. Mais il se servait d'un spectroscope à prismes et repérait ses raies sur une échelle arbitraire, de sorte que les lois se rapportaient autant à son appareil, qu'aux spectres lumineux eux-mêmes.

Mascart ayant attiré l'attention sur les doublets du sodium et les triplets du magnésium, M. Lecoq de Boisbaudran publia ses observations sur la correspondance des spectres des élé-

ments d'une même famille naturelle. Ces spectres présentent (voir le chapitre précédent) les mêmes caractères généraux. En première analyse, ils se correspondent de telle sorte que par un déplacement d'ensemble dans l'échelle des longueurs d'onde, il semble qu'ils pourraient se superposer.

Le spectre du rubidium est analogue à celui du potassium, mais transporté vers le rouge. Le spectre du cæsium est de la même manière analogue à celui du rubidium.

M. Lecoq de Boisbaudran (1) annonça que dans les familles naturelles, la variation de l'accroissement des longueurs d'onde des raies homologues est proportionnelle à la variation des poids atomiques.

On sait que le même auteur a découvert le Gallium en se laissant guider par des considérations purement chimiques. La quantité du nouveau métal qu'il avait isolé ne lui permit pas tout d'abord de déterminer son poids atomique. Mais dès qu'il eut observé ses deux raies violettes, il calcula *a priori* ce poids atomique en comparant les longueurs d'onde de ces raies aux longueurs d'onde des raies analogues de l'Aluminium et de l'Indium. Le nombre qu'il obtint de cette manière se confond sensiblement avec celui qu'il obtint plus tard par des mesures directes (2).

Cette coïncidence a donné à la loi de M. Lecoq de Boisbaudran un grand intérêt; et il est certain qu'elle est la plus vigoureuse impulsion qui ait été donnée à l'étude de la constitution des spectres.

Malheureusement, la loi qui lie les poids atomiques des éléments aux longueurs d'onde des raies de leurs spectres d'émission est moins simple que M. Lecoq de Boisbaudran ne l'avait pensé tout d'abord. L'expérience montre que la constante de proportionnalité peut varier dans de larges limites. D'autre part il fallait, dans certains cas, assimiler un groupe de raies à une seule raie. On introduit ainsi quelqu'arbitraire

(1) *Annales de la Société des Sciences naturelles de la Charente-Inférieure* (1870).

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, t. X (1877).

dans le choix des raies considérées comme homologues, dans deux spectres différents.

Les spectres des éléments et la classification de Mendeleeff. — Les rapports qui existent entre les poids atomiques des éléments et leurs spectres sont du même genre que ceux qui relient les poids atomiques des éléments aux différentes propriétés physiques et chimiques.

On ne saurait nier certaines récurrences périodiques qui ressortent des diagrammes du genre de ceux que traça Lothar Meyer, mais on ne saurait non plus formuler de lois précises. Notre connaissance de ces fonctions des poids atomiques reste à l'état d'ébauche.

MM. Exner et Haschek ont montré en particulier que le nombre des raies du spectre de chaque élément apparaît comme une fonction du poids atomique.

Relations signalées par Rydberg. — Rydberg a signalé que les différences ν des nombres d'oscillations des composants d'un doublet ou d'un triplet croissent très rapidement à mesure que le poids atomique des éléments s'élève.

Le tableau suivant donne les valeurs moyennes de ν pour les éléments d'une même famille spectroscopique.

Eléments	Poids atomiqu	ν_1	ν_2	$\frac{\nu_1}{\nu_2}$
Mg	24,3	41,4	20,6	2,01
Ca	40,1	103,2	51,4	2,01
Zn	65,4	388,4	187,4	2,07
Cd	112,4	1172,5	542,1	2,16
Hg	200,0	4637,3	1766,0	2,63

Les valeurs de ν croissent un peu plus vite que le carré du poids atomique ; elles augmentent avec l'accroissement de l'atomicité.

Il est donc peu correct d'admettre comme on l'a fait quelquefois que les valeurs de ν sont proportionnelles au carré des poids atomiques.

En s'appuyant sur cette loi très approximative, Runge avait attribué *a priori* au radium le poids atomique 258.

Mme Curie a trouvé 226,4 ; et cet écart montre la justesse des observations de Rydberg bien antérieures cependant au calcul de Runge.

Le rapport $\frac{\nu_1}{\nu_2}$ diffère très peu de 2, mais il ne conserve pas cette valeur, ainsi qu'on l'a admis pour établir le système des séries spectrales d'un même élément. On ne peut poser $\frac{\nu_1}{\nu_2} = 2$ que pour les éléments de poids atomique faible. Ce rapport s'élève à mesure que le poids atomique augmente, ce qui apporte une certaine complication dans la sériation des raies des éléments de poids atomique élevé.

Une conséquence intéressante se dégage des valeurs numériques précédentes. L'écart des raies d'un doublet ou d'un triplet augmente à mesure que le poids atomique des éléments s'élève. Il en résulte que l'existence des doublets ou des triplets devient difficile à mettre en évidence pour les éléments de poids atomiques très élevés. Les deux composants d'un doublet peuvent être très distants l'un de l'autre ; l'intervalle qui les sépare peut être sillonné de raies appartenant à d'autres groupes. L'impression qui s'en dégagera sera tout d'abord qu'aucune loi ne préside à la distribution des raies, surtout si l'élément est riche en raies.

Nous avons vu précédemment que les raies d'un élément à raies triples pouvaient être représentées par douze séries de la forme

$$\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + \mu_1)^2} - \frac{1}{(m + \delta^1)^2}.$$

Les différentes constantes qui figurent dans ces formules présentent, comme ν, un certain caractère de périodicité, quand on les rapproche des poids atomiques.

C'est ainsi que la limite n_0 des nombres d'ondes des termes d'une série, quand le nombre des termes croît indéfiniment, présente nettement un caractère de périodicité.

Valeurs de $10^{-3} n_1$ (d'après Rydberg).

Eléments monovalents		Eléments divalents		Eléments trivalents	
H = 1 *27,4*					
	Li = 7,01 *28,6*		Be = 9,08 *44,9*		B = 10,9 *54,1*
	Na = 22,995 *24,5*		Mg = 24,3 *39,8*		Al = 27,04 *48,2*
K = 39,03 *22,0*		Ca = 39,91 *34,0*			
			Zn = 65,2 *42,9*		Ga = 69,9 *47,4*
Rb = 85,2 *20,9*					
	Ag = 107,66 *30,7*		Cd = 111,7 *40,8*		In = 113,4 *44,4*
Cs = 132 *19,7*			Hg = 199,8 *40,3*		Tl = 203,7 *41,5*

Dans chaque famille la valeur de n_0 diminue avec l'accroissement du poids atomique; la variation avec la valence est du même genre que pour ν,

Les autres constantes donnent lieu à des remarques du même genre.

Somme des constantes μ

Li	Be	Be
1,5925	1,1101	0,8902
Na	Mg	Al
1,6332	1,1378	0,8777
K	Zn	Ga
1,5825	1,1236	0,9925
Rb	Cd	In
1,5575	1,1683	1,0430

Cs	Hg	Tl
1,4497	1,1394	1,0784

On voit que cette somme a approximativement la même valeur chez les éléments différents de la même famille naturelle.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE II

CHAPITRE III

CHAPITRE IV

L'ARC ET L'ÉTINCELLE

CHAPITRE V

CHAPITRE VI

CHAPITRE VII

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

SPECTRES DE FLAMME
(M. de Watteville)



Colbalt



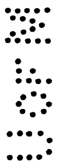
Nickel



Fer



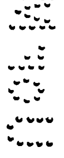
Etain





Plomb



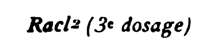


SPECTRES DU RADIUM (MADAME CURIE)



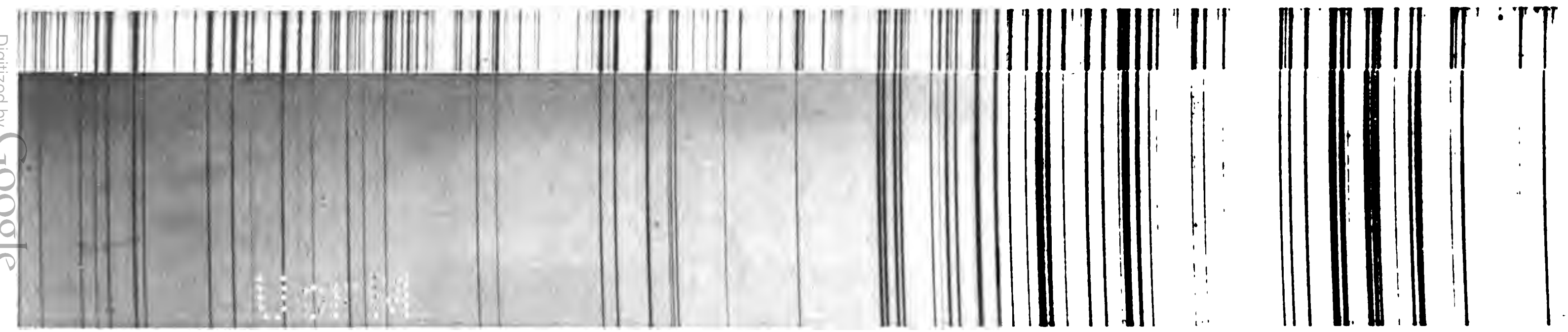
$RaCl^2$ *pur* + *0,6%* $BaCl^2$





$RaCl^2$ *(3ᵉ dosage)*

FRAGMENT DU SPECTRE D'ÉTINCELLE DU FER (HEMSALECH ET DE WATTEVILLE)





SPECTRES D'ÉTINCELLE (Urbain et Demenitroux)

Bismuth

Zinc

Etain

Cadmium

Plomb

SPECTRE D'ARC (Urbain et Scal)

Rubidium



SPECTRES D'ARC (URBAIN ET BARDET)

Aluminium

Manganèse

Plomb

Thallium



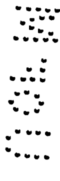
SPECTRES D'ARC (URBAIN ET BARDET)

Glucinium

Samarium

Europium

Electrodes de Charbon



SPECTRES D'ABSORPTION (G. Urbain)

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES SOLUTIONS

Chlorure de Dysprosium



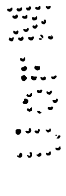


Chlorure d'Europium





Nitrate d'Erbium





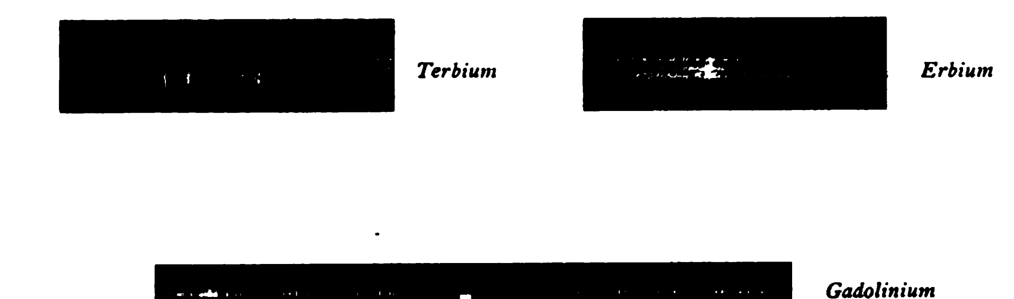




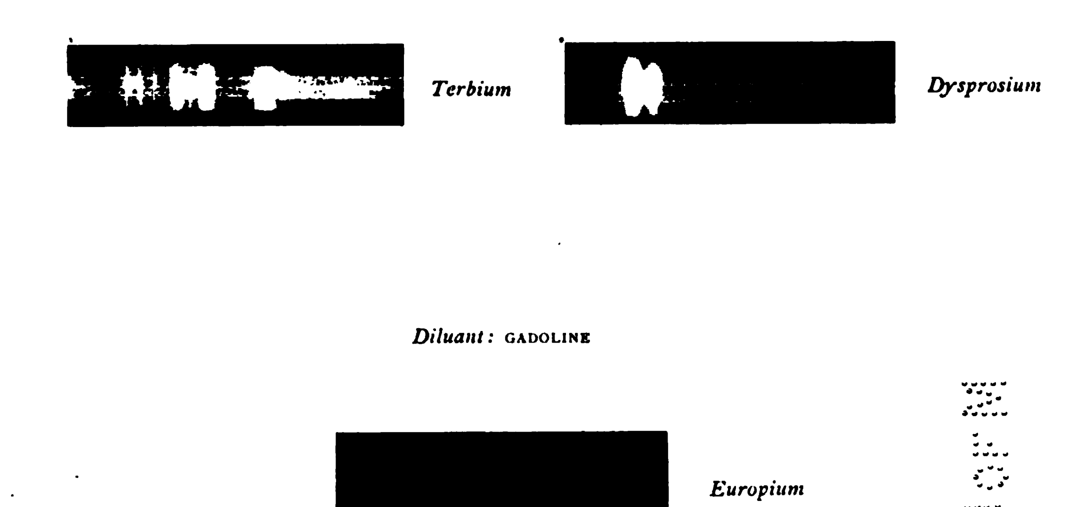
SPECTRES DE PHOSPHORESCENCE CATHODIQUE

(G. Urbain)

Diluant : CHAUX

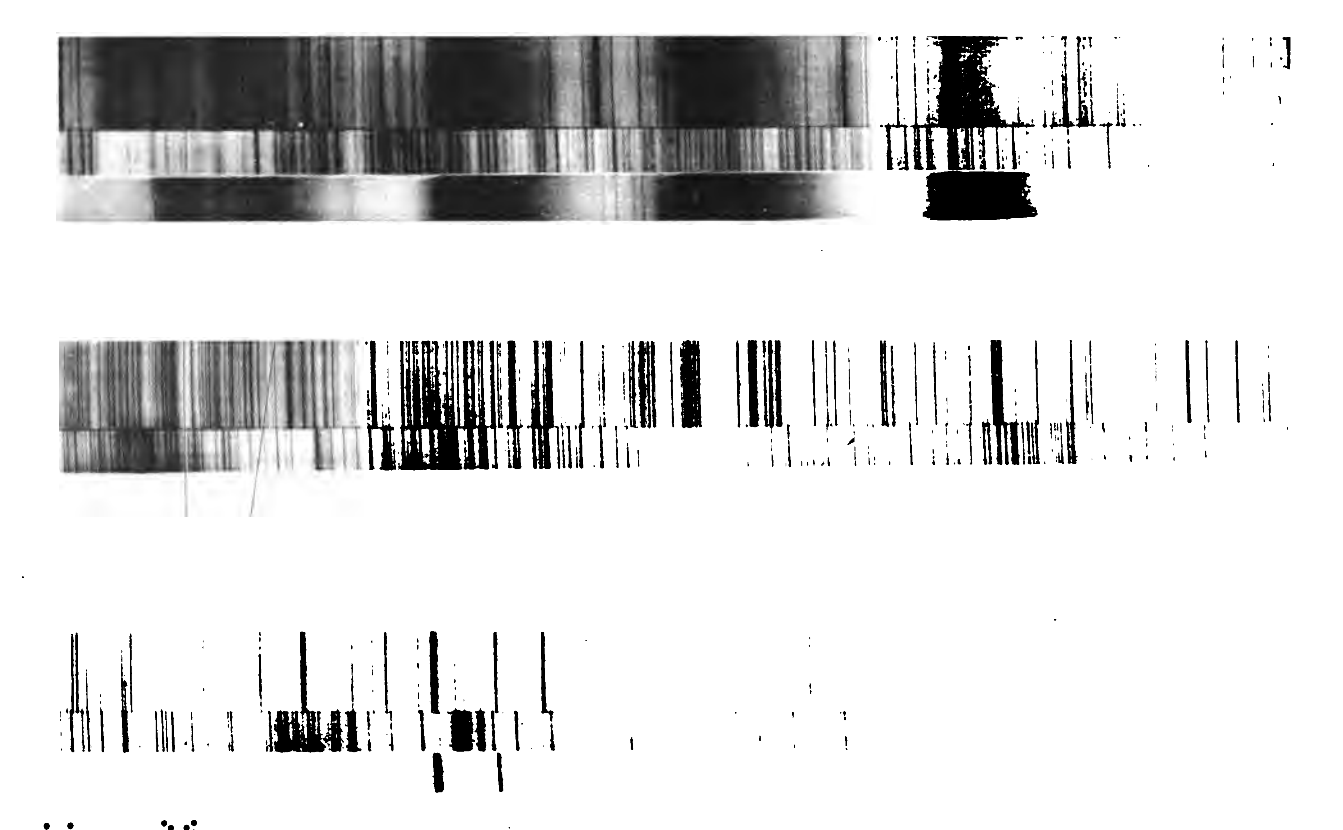


Diluant : SULFATE DE CHAUX





SPECTRE D'ARC ULTRAVIOLET DU NEOYTTERBIUM (G. URBAIN ET BARDET)



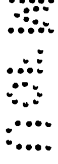


PLANCHE IX

a
b

Autunite.

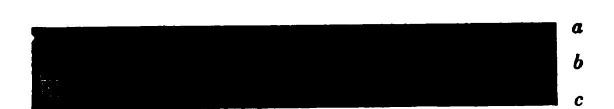
a. Phosphorescence. } Température 14° absolus (hydrogène solide).
b. Absorption. }

a
b
c

311.35 534.10 558.89

Phosphorescence du sulfate double d'uranium et de potassium.

a. Température 288° absolus.
b. Température 80° — (air liquide).
c. Température 20° — (hydrogène liquide).



Autunite. Température 80° absolus.

a. Phosphorescence commune.
b. et *c.* absorption suivant deux vibrations polarisées perpendiculairement.





